

# **Avaliação da contaminação associada às escombreyras das minas de Rio de Frades - Arouca**

**Bárbara Ribeiro da Fonseca**

Mestrado em Geologia

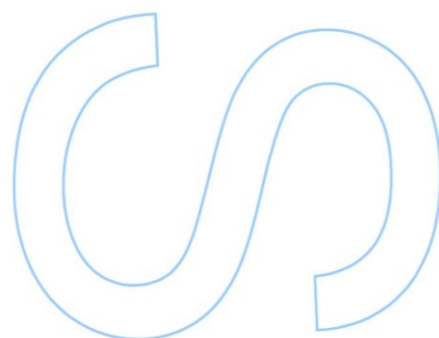
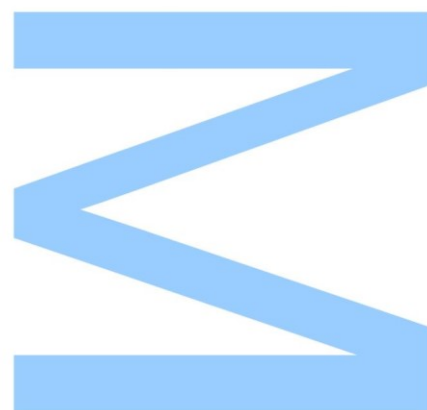
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território  
2019

## **Orientador**

António José Guerner Dias, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da  
Universidade do Porto

## **Coorientador**

Nuno Miguel dos Santos Durães, Investigador Doutoramento, GEOBIOTEC -  
Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro



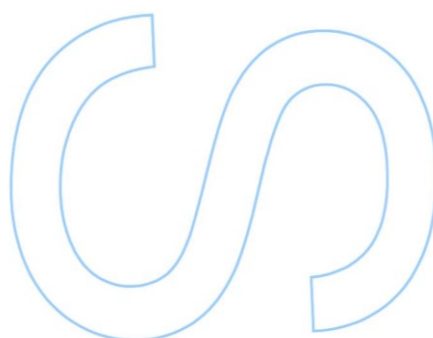
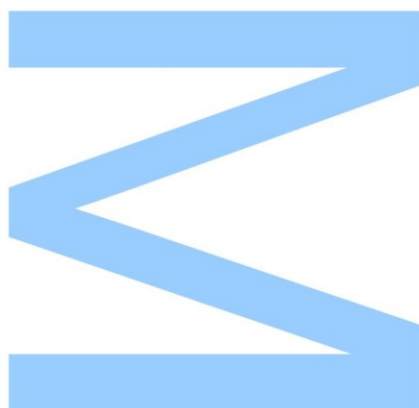




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_











## Agradecimentos

A realização desta investigação contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não era possível a sua execução e aos quais estarei eternamente grata.

Ao meu orientador, António Guerner, e coorientador, Nuno Durães, desta dissertação pela orientação, apoio, disponibilidade, críticas, conselhos e soluções apresentadas ao longo da realização deste estudo, assim como por todas as palavras de incentivo.

À professora Maria Helena Sant'Ovaia por me apresentar ao coorientador desta investigação, sem o seu contacto não seria possível esta parceria.

Ao GEOBIOTEC e ao Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro por me facultarem a realização das análises no âmbito deste trabalho, em particular ao professor Eduardo Ferreira da Silva, coordenador do laboratório de Geoquímica, e à professora Carla Patinha que efetuou as análises por ICP-MS.

Ao DGAOT pelo apoio à realização do trabalho de campo e formação ministrada no âmbito deste mestrado.

Aos amigos pelo apoio, companheirismo e força em certos momentos difíceis, em especial às minhas amigas Andresa, Cristiana e Vanessa por estarem sempre presentes desde o início do meu percurso académico e por todos os momentos fantásticos passados juntas.

Por fim, um agradecimento especial aos meus pais e ao meu namorado por serem as pessoas mais incríveis deste mundo. Vocês sempre me apoiam incondicionalmente e dão-me a motivação que, em alguns momentos, chega a faltar. Obrigada por estarem presentes em todas as longas e sofridas noites ao longo deste estudo, pela motivadora companhia, pela boa comida com que me foram alimentando, essencial para manter o bom humor, pela amizade, paciência e carinho demonstrados, bem como pela total disponibilidade em ajudar-me a superar todos os obstáculos ao longo deste percurso. Muito obrigada! A eles dedico este trabalho!



## Resumo

Esta dissertação teve como foco principal o estudo da problemática da contaminação associada à atividade mineira, mais concretamente com as explorações em abandono, tendo sido utilizado como caso de estudo a mina de Rio de Frades, localizada no concelho de Arouca.

Os resultados obtidos indicam que os solos na envolvente à antiga área mineira estão enriquecidos em diversos metais/metaloídes (As, Cd, Cr, Mn, Mo, P, Sb, Sn e W), sendo de destacar os elevados teores de As e W, uma vez que ultrapassam, de forma generalizada, os valores de fundo geoquímico da região assim como os valores típicos e admissíveis para solos agrícolas. Apesar destas concentrações elevadas, os teores extraídos da fração biodisponível são baixos, sendo o Mn aquele que se apresenta numa fase mais móvel. A capacidade de mobilização destes elementos potencialmente tóxicos (EPT) a partir da fração biodisponível do solo para as folhas da planta *Erica umbellata*, selecionada como espécie representativa da região, é significativa em termos dos valores obtidos para o índice de bioacumulação, no entanto apenas o As e o Mn apresentaram concentrações elevadas nas folhas.

Os dados obtidos permitiram o reconhecimento de duas zonas de maior incidência dos EPT, particularmente associadas às zonas de galerias mineiras, escombreyras e antigas instalações do couro mineiro onde o minério era tratado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mina de Rio de Frades; Arouca; EPT; solos; biodisponibilidade; *Erica umbellata*.



## Abstract

This dissertation had as main focus the study of the contamination problem associated with mining activity, more specifically the abandoned explorations, having been used as a case of study the Rio de Frades mine, located in the municipality of Arouca.

The obtained results indicate that the soils surrounding the old mining area are enriched in several metals/metalloids (As, Cd, Cr, Mn, Mo, P, Sb, Sn and W), as they generally exceed the local geochemical background values as well as the typical and permissible values for agricultural soils. Despite these high concentrations, the extrated contents of the bioavailable fraction are low, being Mn the chemical element that presents a more mobile phase. The ability to mobilize these potentially toxic elements (PTE) from the bioavailable fraction of the soil to the leaves of *Erica umbellata*, selected as a representative species of the region's vegetation, is significant in terms of the values obtained for the bioaccumulation index, although only As and Mn showed high concentrations in the leaves.

The data obtained allowed the recognition of two areas of higher PTE incidence, particularly associated with the areas of mining galleries, tailings deposited near old mining galleries, and former mining facilities where the ore was treated.

KEY-WORDS: Rio de Frades mine; Arouca; PTE; soils; bioavailability; *Erica umbellata*.





# Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract.....	v
Lista de Abreviaturas .....	xii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. - Introdução.....	3
1.2. - Estrutura da dissertação.....	4
Capítulo 2 – Estado da Arte .....	6
2. – Estado da Arte .....	8
Capítulo 3 – Enquadramento da área de estudo .....	15
3.1. - Enquadramento Geográfico .....	18
3.2. - Enquadramento Geomorfológico.....	20
3.3. - Enquadramento Geológico.....	24
3.3.1. - Enquadramento Geológico Regional .....	24
3.3.2. - Enquadramento Geológico Local .....	28
3.4. - Enquadramento Histórico-Mineiro .....	30
3.4.1. - Conjuntura Nacional .....	30
3.4.4.2. – Conjuntura Local (Arouca) .....	32
3.5. - Enquadramento Ambiental.....	36
Capítulo 4 – Materiais e Métodos.....	40
4.1. – Organização do Trabalho .....	42
4.2. – Amostragem.....	43
4.3. - Preparação das amostras .....	47
4.3.1. – Plantas .....	47
4.3.2. – Solos e Sedimentos .....	48
4.4. - Análise das amostras.....	51
4.4.1. - Determinação dos parâmetros físico-químicos .....	51
4.4.1.1. – Solos e Sedimentos .....	51

4.4.2. – Análises químicas.....	52
4.4.2.1. - Plantas.....	52
4.4.2.2. - Solos e Sedimentos .....	53
4.4.3. - Biodisponibilidade.....	54
Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos resultados.....	55
5.1. – Apresentação e discussão dos resultados .....	58
5.1.1. - Parâmetros Físico-Químicos .....	58
5.1.2. – Distribuição dos teores de EPT nos solos.....	61
5.1.3. – Biodisponibilidade dos EPT nos solos .....	68
5.1.3. – Concentrações dos EPT nas plantas .....	70
Capítulo 6 – Conclusões e Recomendações.....	74
6.1. – Considerações finais .....	76
6.2. Sugestões de Trabalhos Futuros.....	77
Referências bibliográficas .....	79
Anexos.....	88
Anexo I – Tabelas de Análise Química.....	90
Anexo II – Tabelas de biodisponibilidade .....	115
Anexo III – Gráficos da análise química para as amostras de solo e sedimento .....	137
Anexo IV – Gráficos da análise química para as amostras de plantas .....	151
Anexo V – Gráficos da análise de biodisponibilidade .....	164

## Índice de Figuras

Figura 3.1.1. - Enquadramento geográfico da área de estudo. A localização das minas Rio de Frades encontra-se assinalada pelo círculo vermelho na área da folha número 155 da Carta Militar de Portugal, à escala 1:25.000 (Serviços Cartográficos do Exército).	18
Figura 3.1.2. - Concelho de Arouca e as 16 freguesias que o constituem. Rio de Frades está sinalizado a vermelho (Fonte: <a href="https://pt.wikipedia.org/wiki/Arouca">https://pt.wikipedia.org/wiki/Arouca</a> , acedido em 18 de dezembro de 2018).	19
Figura 3.2.1. - Unidades paleogeográficas e estruturais do Maciço Ibérico: 1 – Bacias continentais e de margem continental; 2 – Orlas Meso-Cenozoicas (Bacia Lusitânica, Algarvia e Oriental); 3 – Cordilheiras Alpinas; 4 – Maciço Ibérico; 5 – Maciços alóctones do NW ibérico (adaptado de Julivert et al., 1972; in Sousa, 2014).	20
Figura 3.2.2. - Níveis de erosão presentes segundo a direção Detrelo da Malhada - Arouca (adaptado de Rochette Cordeiro, 1991; in Vasquez, 2010).	21
Figura 3.2.3. - Rede hidrográfica do concelho de Arouca, onde há destaque do rio Paiva a azul), do Rio Arda (a vermelho) e do Rio Caima (a verde).	22
Figura 3.2.4. - Modelo digital de terreno do Município de Arouca (retirado de Castro, 2016).	22
Figura 3.2.5. - Modelo digital de terreno da região de Rio de Frades (extraído de: <a href="http://pt-pt.topographicmap.com/places/Rio-de-Frades-2128247/">http://pt-pt.topographicmap.com/places/Rio-de-Frades-2128247/</a> ).	23
Figura 3.3.1. - Subdivisão do Maciço Hespérico nas unidades tectonoestratigráficas e informação relativa aos domínios e formações existentes nas mesmas (retirado de Vera, 2004).	24
Figura 3.3.2. – Mapa Geológico da Península Ibérica (Instituto Geológico Mineiro de Espanha) à escala original de 1:1000000, onde é circunscrita, pela cor azul, a "Província metalogenética estano-tungstífera Ibérica" (Jorge Civis & Teresa Ponce de Leão).	26
Figura 3.3.3. – Demarcação das principais mineralizações de Sn-W ocorrentes no norte e centro de Portugal continental (RIBEIRO et. al., 1982 ).	27
Figura 3.3.4. - Excerto da carta geológica de Portugal, folha 13-D Oliveira de Azeméis à escala original de 1:50 000, com a região das minas de Rio de Frades assinalada a vermelho (adaptado de Pereira et al., 2007).	28
Figura 3.4.1. – Página de concurso do “Diário de Notícias” alusiva ao volfrâmio no ano de 1925. Fonte: “As “corridas ao Volfrâmio” em Portugal, in Jornal de Notícias História nº13, edição de abril de 2017.	31

Figura 3.4.2. – Mulheres a trabalhar na extração nas minas da Panasqueira, demonstrando que, nesta época, toda a mão-de-obra era imprescindível, não havendo dispensa devido ao género. Fonte: “As “corridas ao Volfrâmio” em Portugal, in Jornal de Notícias História nº13, edição de abril de 2017. ....	33
Figura 3.4.3. - Concessão mineira da mina de Rio de Frades e os diferentes núcleos urbanos, sendo sinalizado a cor de laranja o núcleo número 1 (zona da “aldeia tradicional”), a azul o núcleo 2 (região das “Casa de Cima”) e, a vermelho o núcleo número 3 (local principal das “Casas da Companhia”). Adaptado do Sistema de Informação Geográfica de Arouca (SIGA). ....	34
Figura 3.5.2. – Antigas instalações (setas a roxo) e escombreiras mineiras (círculos a vermelho) da mina abandonada de Rio de Frades. ....	36
Figura 3.5.3. – Diagrama dos trabalhos implicados na atividade mineira, onde é destacado o desgaste oxidativo de minerais com sulfuretos, produção de acidez e iões metálicos. ....	37
Figura 4.2.1. – Espécie de planta <i>Erica umbellata</i> , e solo (rizosfera) amostrados. ....	43
Figura 4.2.2. – Mapa com a localização dos pontos de amostragem na área mineira de Rio de Frades. A cor azul é referente aos locais amostrados na primeira campanha e a cor laranja a segunda campanha de amostragem. ....	45
Figura 4.3.1. – Amostra das partes aéreas da planta <i>Erica umbellata</i> : (a) amostra da planta seca; (b) amostra das folhas após separação dos caules. ....	48
Figura 4.3.3. – Agitador mecânico utilizado para a peneiração das amostras de solos e sedimentos, em que foram utilizados crivos de 2mm e de 1mm, respetivamente. ....	49
Figura 4.3.4. – (a) Moinho de argolas de aço utilizado para a moagem das amostras de solo e sedimentos; (b) Amostra de solo após moagem. ....	50
Figura 4.4.1. – Agitador mecânico rotativo. ....	51
Figura 4.4.2. – Digestão das amostras de plantas numa mistura de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e HNO <sub>3</sub> aquecida numa placa de aquecimento. ....	52
Figura 4.4.3. – ICP-MS onde se procedeu à análise química das amostras de solo, sedimentos e de plantas. ....	53
Figura 4.4.4. – <i>Teflons</i> com amostras de solos colocados num micro-ondas para dissolução da fração sólida. ....	54
Figura 5.1.3. - Distribuição percentual relativa dos teores de As, Cr, Mn, P e W nas amostras de solos do couto mineiro de Rio de Frades. ....	67

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Classificação das minas abandonadas relativas a mineralizações associadas (Fonte: EDM). Destaque para a mina em estudo (Rio de Frades (Sn-W)).....	11
Tabela 4.2.1. - Informação relativa aos locais de amostragem e tipo de amostras recolhidas na primeira campanha (RF - Rio de Frades; sol – amostras de solos; sed – amostras de sedimentos; pl – amostra de planta): .....	46
Tabela 4.2.2. - Informação relativa aos locais de amostragem e tipo de amostras recolhidas na segunda campanha (RF - Rio de Frades; sol – amostra de solo; sed – amostra de sedimento; pl – amostra de planta):.....	47
Tabela 4.3.2. – Organograma relativo aos procedimentos executados na fase de preparação das amostras de solo e de sedimento para análise. ....	48
Tabela 5.1.1. – Valores dos parâmetros físico-químicos das amostras de solos e sedimentos (RFsol – amostras de solos; RFsed – amostras de sedimentos; assinalado a cor cinzenta encontram-se os valores para a mostras de fundo geoquímico local). ....	59
Tabela 5.1.2. - Classificação dos valores de pH (escala de Prato Longo). ....	60
Tabela 5.1.3 – Classificação dos valores de matéria orgânica para as amostras de solos (VARENNES, 2006). ....	61
Tabela 5.1.4 – Teores dos principais EPT nas amostras de solos e valores de referência [NOsol – limites máximos para solos agrícolas (Ontário guidelines); M <sub>CEE</sub> e M <sub>TESP</sub> – valores de referência mundiais para solos não contaminado (REIMANN & CARITAT, 1998; KABATA PENDIAS, 2011, respetivamente). ....	63
Tabela 5.1.5. – Teores dos elementos químicos mais relevantes extraídos da fração biodisponível dos solos. ....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
Tabela 5.1.6 – Concentrações dos EPT mais relevantes concentrações nas folhas da espécie Erica umbellata. ....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
Tabela 5.1.7. – Bioacumulação nas amostras de plantas para os EPT mais destacados. ....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>

## Lista de Abreviaturas

CE – Condutividade Elétrica

CEE – Chemical Elements in the Environment

CMNP – Companhia Mineira do Norte de Portugal

CMRF – Couto Mineiro de Rio de Frades

CXG – Complexo Xisto Grauváquico

EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro

FG – Fundo Geoquímico

GEV – Grupo do Estanho e Volfrâmio

GFM – Grupo do Ferro e/ou Manganês

GMB – Grupo dos Metais Básicos

GMR- Grupo dos Minérios Radioativos

GO – Grupo do Ouro

GOT – Grupo dos Outros

GSPM – Grupo dos Sulfuretos Polimetálicos Maciços

ICP-MS - espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

IPG – Inglaterra e País de Gales

LD – Limite de Deteção

M – Mundial

MO – Matéria Orgânica

NO – Norma de Ontário

NUTS

pl - Plantas

RF – Rio de Frades

RU – Reino Unido

sed – Sedimentos

Seg – Segurança

sol – Solos

TESP – Trace Elements in Soils and Plants

ZAOL – Zona Astúrico Ocidental Leonesa

ZC – Zona Cantábrica

ZCI – Zona Centro Ibérica

ZGTM – Zona Galiza Trás-os-Montes

ZOM – Zona Ossa Morena

ZSP – Zona Sul Portuguesa







# Capítulo 1

---

## Introdução



## 1.1. - Introdução

A presente dissertação foi elaborada no âmbito do Mestrado em Geologia do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território (DGAOT) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e foi, genericamente, dedicada ao estudo dos processos de contaminação mineira. Neste sentido, o trabalho de campo foi realizado em pleno Geoparque de Arouca, mais concretamente na área mineira abandonada de Rio de Frades, enquanto o trabalho laboratorial decorreu nas instalações do DGAOT e no laboratório de geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Um pouco por todo o mundo, a indústria mineira deixou passivos ambientais significativos que perduram no tempo, em grande parte, devido ao carácter não-degradável da maioria dos contaminantes de natureza inorgânica associados (metais/metaloídes, também designados por elementos potencialmente tóxicos – EPT) e à inexistência de medidas de proteção ambiental eficazes aquando da exploração mineira.

Com o intuito de evitar e/ou reduzir os impactes ambientais causados pela atividade mineira, as concessões ativas, atualmente, operam de acordo com normativas ambientais muito exigentes, o que tem vindo a reduzir de forma muito significativa os cenários de degradação ambiental registados no passado, causados pela deposição inadequada (sem qualquer medida de confinamento) dos resíduos mineiros. No passado tal não sucedia e os resíduos mineiros das escombreiras, assim como outros materiais passíveis de provocarem contaminação, eram depositados e deixados à superfície, sem qualquer confinamento, ficando assim expostos aos agentes atmosféricos, facilitando, deste modo, a alteração, dispersão e mobilização dos contaminantes para e entre os vários compartimentos ambientais.

A mina de Rio de Frades, localizada no concelho de Arouca, é um dos exemplos de minas abandonadas em Portugal que explorou concentrados de W e Sn desde os primórdios do século XX até ao início da década de 60 do mesmo século, tendo tido o seu pico máximo de atividade durante o período da segunda guerra mundial devido à importância do volfrâmio na produção de material bélico.

Considerando que esta mina não foi ainda alvo de nenhum projeto de reabilitação ambiental, tendo decorrido já um longo período desde o seu encerramento, interessa avaliar a magnitude e a extensão da contaminação causada por esta atividade antropogénica e a existência de possíveis mecanismos de atenuação natural.

Por conseguinte, o objetivo principal deste trabalho consistiu em avaliar a condição ambiental na área mineira de Rio de Frades, para tal foi necessário caracterizar

físico-quimicamente amostras de solo na envolvente à mina, amostras da planta *Erica umbellata*, a qual possui uma representação significativa na região, assim como averiguar a biodisponibilidade dos EPT, a sua dispersão e atenuação ao longo destes ecossistemas.

## 1.2. - Estrutura da dissertação

Esta dissertação, encontra-se dividida em 6 capítulos, repartidos por diversos subcapítulos, de modo a tornar mais compreensível todo o trabalho executado assim como os resultados e conclusões que dele advieram:

Capítulo 1: é o capítulo introdutório, o qual engloba o objetivo do trabalho, o enquadramento geral da problemática em estudo, assim como a estrutura adotada na organização da dissertação;

Capítulo 2: compreende grande parte da pesquisa bibliográfica de base no que se refere à temática do trabalho, no qual são reportados estudos similares em diversas áreas mineiras;

Capítulo 3: capítulo onde é feito um enquadramento da área de estudo, no que se refere ao contexto geográfico, geológico, geomorfológico, histórico e ambiental;

Capítulo 4: são descritas as metodologias de amostragem, processamento e análise das amostras, assim como uma descrição do *modus operandi* das técnicas de análise utilizadas;

Capítulo 5: é realizada a apresentação e discussão dos resultados obtidos;

Capítulo 6: reúne uma súmula das principais conclusões obtidas neste estudo, bem como algumas sugestões de trabalhos futuros.



## Capítulo 2

---

### Estado da Arte



## 2. – Estado da Arte

O interesse nos recursos minerais por parte do Homem é condizente com a sua existência, remetendo-nos assim para o período paleolítico, o primeiro da Idade da Pedra, através do uso e produção de artefactos em pedra lascada. Posteriormente, o ser humano já começava a controlar, ainda que de forma rudimentar, o processo de fundição, ou seja, começava a poder ser possível a utilização de outros minerais, nomeadamente os metálicos, que se encontravam à disposição, mas que até à data eram inutilizáveis, dando assim início à Idade dos Metais (idade do cobre, do bronze e do ferro) (OLIVEIRA, 2007). Já no final do século XVIII e início do século XIX deu-se a Revolução Industrial, a qual modificou por completo os métodos de produção, assim como a utilização dos minerais, quer os que já eram do seu conhecimento como os que, até à data, não era possível o seu uso (OLIVEIRA, 2007).

Apesar de existirem diversas motivações contra a exploração dos recursos geológicos, a melhoria dos padrões de qualidade de vida que se tem experienciado através do seu uso tem tido um papel decisivo na continuidade das atividades mineiras um pouco por todo o mundo. A dependência dos recursos geológicos é tão significativa que um ser humano consome em média, durante a sua vida, cerca de 1,75 milhões de kg de recursos minerais e energéticos (CARVALHO, 2009). Todas estas épocas, marcadas pela descoberta, exploração e utilização dos recursos minerais, contribuíram para a alteração na distribuição e forma como os elementos se encontram na natureza, em particular após a revolução industrial.

Exemplos marcantes da atividade mineira foram as explorações de tungsténio, nomeadamente no decurso da II Guerra Mundial, dada a sua importância na produção de material bélico. Exemplo deste tipo de exploração mineira foi a mina de Rio de Frades que explorou concentrados de tungsténio e estanho sob a forma de volframite e cassiterite, respetivamente. A atividade mineira foi e, em alguns países, ainda continua a ser uma das fontes antropogénicas de enriquecimento de contaminantes de origem inorgânica (metais/metaloídes) para o ambiente. Grande parte destes casos de contaminação resultaram de processos de extração e deposição dos resíduos mineiros sem qualquer tipo de restrição ou medida de contenção, como são exemplo as escombreiras a céu-aberto que proporcionam a dispersão desses contaminantes no ambiente.

A exposição dos minerais metálicos às condições de superfície favorece a alteração dos mesmos, visto que as condições que presidiram à sua génese são bastante distintas destas, nomeadamente a interação com organismos vivos, condições de baixa pressão e temperatura e a existência de um ambiente oxidante. A prevalência de



condições oxidantes é particularmente relevante no caso da existência de sulfuretos, visto que sua oxidação promove, frequentemente, a ocorrência de processos de drenagem ácida de mina (JAMBOR & BLOWES, 1998; NORDSTROM & ALPERS, 1999; CRAVOTTA, 2008) e constitui um dos casos mais gravosos de impactos ambientais relacionados com atividades mineiras (LOTTERMOSER, 2007). Neste processo de alteração/oxidação, os metais/metaloídes são libertados da estrutura cristalina dos minerais primários para o meio, o que desencadeia processos biogeoquímicos importantes que determinam o seu percurso nestas recém-adquiridas condições, assim como, na comutação destes com as diversas repartições dos ecossistemas. Por conseguinte, os ecossistemas (em particular o solo e a água) são afetados pela dispersão e mobilização dos metais/metaloídes com origem nestas fontes de contaminação. Um dos fatores que mais contribui para a persistência dos EPT no ambiente é a sua não degradabilidade, contrariamente ao que acontece com muitos dos contaminantes orgânicos (KIRPICHCHIKOVA *et al.*, 2006). Mesmo quando processos de atenuação natural são alcançados, após largos períodos sem novos *inputs* ou remobilização dos contaminantes, é necessário atender a que as alterações físicas no local podem facilmente reativar os processos de contaminação. Assim, uma vez no solo, os EPT podem ser mobilizados para as plantas, podendo apresentar um risco para os animais que as consomem (ENYA *et al.*, 2019).

Por conseguinte, após décadas de intensiva atividade mineira, a qual deixou legados ambientais gravosos e de difícil resolução, houve a necessidade de implementação de medidas de mitigação dos efeitos nefastos decorrentes de antigas explorações mineiras. Para além disso, tem sido aprovada legislação mais restritiva no que concerne a novas concessões, de modo a proteger e evitar futuras contaminações para o meio ambiente. Neste sentido, na Europa, foi elaborado e, posteriormente, implementado, um conjunto de legislação específica para o setor mineiro que visa minimizar os efeitos nefastos deste tipo de atividade que ocorreram no passado, bem como proteger e evitar futuras contaminações para o meio ambiente, quer de novas instalações mineiras, quer mesmo até das abandonadas. Apesar de todas estas medidas e alterações nos métodos de exploração, com o intuito de melhorar a sua eficiência, como por exemplo o reaproveitamento e reabertura de minas que já se encontravam encerradas, devido ao constrangimento territorial passível de exploração causado pelo aumento demográfico, pode invocar novos e diferentes desafios ambientais. A reabertura de uma mina, com vista à exploração do minério existente nas escombreiras, pode desencadear um aumento da disseminação dos contaminantes metálicos presentes, não só pela remobilização dos materiais que já se encontravam, em muitos casos, geoquimicamente estabilizados, mas também devido a um incremento da superfície de

exposição dos rejeitos promovido pelos processos de refinamento mineral. A nível nacional foi transposta a legislação europeia nesta matéria.

Segundo o Decreto-Lei 198-A/2001, entende-se por área mineira degradada como sendo uma região que constitui “um fator de risco para a saúde humana ou para a preservação do ambiente que justifique a intervenção do Estado”. Não obstante, para que essas áreas sejam classificadas como tal, é imprescindível que estas regiões sejam influenciadas por antigas instalações mineiras desativadas cujas empresas concessionárias não possam ser responsabilizadas pelas consequências ambientais decorrentes desta atividade, e que tivessem sido instrumento de “exploração mineira estabelecida anteriormente à entrada em vigor do Decreto-Lei nº 90/90, de 16 de março, e já desativada até essa data, independentemente de atuais concessões de exploração para esse fim”.

A par disto, foi elaborado um estudo por parte da EDM, o Estudo Base para a Reabilitação de Áreas Mineiras Degradadas, que consistiu na catalogação e caracterização de todas as regiões mineiras degradadas e abandonadas do país [Tabela 2.1], com o intuito de reabilitá-las a nível ambiental, bem como a nível de segurança. Este estudo proporcionou o reconhecimento de cento e noventa e nove áreas mineiras, em que apenas vinte e quatro foram identificadas mas não inventariadas, sendo as restantes cento e setenta e cinco agrupadas segundo a tipologia do minério explorado: Grupo dos Sulfuretos Polimetálicos Maciços, Grupo dos Metais Básicos, Grupo do Ouro, Grupo dos Minérios Radioativos, Grupo do Estanho e Volfrâmio, Grupo do Ferro e/ou Manganês e o Grupo “Outros”. Neste estudo promovido pela EDM, estão incluídas três minas de exploração de carvão (mina de Moinho da Ordem, mina do Pejão-Germunde e a mina de São Pedro da Cova) e duas de quartzo e feldspato (mina de Raseira e Tapada do Lobo 2), que não foram enunciadas na tabela 2.1. devido a não corresponderem a minas de minérios polimetálicos.

Da execução deste estudo adveio o desenvolvimento de projetos para eliminação ou minimização de problemas que se encontrem relacionados com a segurança das secções industriais associadas às minas bem como à das infraestruturas, tendo sido apenas cento e trinta e três áreas mineiras incluídas nestes planos de recuperação ambiental, não sendo o caso do couro mineiro de Rio de Frades.

Tabela 2.1 - Classificação das minas abandonadas relativas a mineralizações associadas (Fonte: EDM). Destaque para a mina em estudo (Rio de Frades (Sn-W)).

Mina de minérios radioativos	Mina de minérios polimetálicos	Mina de minérios polimetálicos
A. do Cavalo (U)	Bugalho (Cu)	Bessa (Sn-W)
Alto da Rasa (U)	Mociços (Cu)	Carris (W-Mo)
Alto da Várzea (U)	Palhal (Pb)	Borralha (W)
Barracão (Fábrica) (Ra-U)	Caeirinha (Cu)	Caeira (Polimetálico)
Barroca Funda (U)	Alcaria Queimada (Cu)	Chaminé (Au)
Barrôco I (U)	Cortes Pereira (Sb)	Gouveia de Baixo (As)
Barrôco D. Frango (U)	Eira do Brejo - Alcaria Queimada (Mn)	Grou (Sb-Au)
Bica (Ra-U)	Ferrarias (Cu)	Monges (Fe-Polimetálico)
Canto do Lagar (U)	Aljustrel (Polimetálico)	Nogueirinha (Fe-Polimetálico)
Carrasca (U)	Algaré (Polimetálico)	Preguiça (Zn-Pb)
Carril (U)	Barrigão (Cu)	Vila Ruiva (Zn-Pb)
Castelejo (U)	Monte dos Mestres (Mn)	Pintor (W-As)
Coitos (U)	Reveza (Polimetálico)	Montinho (Polimetálico)
Corga de Valbom (U)	Alvito (Fe)	Ceife (Pb)
Corguinha e Prazos (U)	Ordes (Sn-W)	Pinheiro (Pb-Zn)
Cótimos (U)	Vieiros (Sn)	Mata da Rainha (W-Sn)
Cruz da Faia (U)	Chãs (W)	Penedono (Au)
Cunha Baixa (U)	Pousadela (W)	Vieiros (Penedono) (Au)
Ervideira (U)	Regoufe (Sn-W)	Ladeira das Vinhas (W-Sn-Qz)
Espinho (U)	<b>Rio de Frades (Sn-W)</b>	Algares de Portel (Zn-Pb)
Ferreiros (U)	Baloco (Pb-Au)	Arado do Castanheiro (Asbestos)
Fontainhas - Gradiz (U)	Tinoca (Cu)	Adória (W-Sn)
Fonte Velha (U)	Barca de Alva (W-Sn)	Várzea de Trevões (Pb-Zn-Ag)
Fontinha (U)	Aparis (Cu)	Gourim (Sn)
Formiga (U)	Bofeta (Cu)	Vale das Gatas (W-Sn)
Forte Velho (U)	Defesa das Mercês (Cu)	Cercal / Rosalgar (Mn)
Freixiosa (U)	Juliana (Polimetálico)	Martinelo (Mn)
Lenteiros (U)	Poço das Freitas (Au)	Saramaga (Mn)
Luz (U)	França (Au-Ag)	Orada (Fe)
Maria Dónis (U)	Montesinho (Sn)	Várzea (Pb-Zn)
Mestras (U)	Ribeira (W-Sn)	Braçal (Pb)
Mondego Sul (U)	Azeiteiros (Cu)	Coval da Mó e Bocanha (Pb)
Mortórios (U)	Sarzedas (W-Sb-Au)	Malhada (Pb)
Pai Moniz (U)	Freixeda (Au-Ag)	Talhadas (Cu-Pb-Ag)
Pedreiros (U)	Terramonte (Pb-Zn-Ag)	Costas do Marão/Maria Isabel (Fe)

Pêra do Moço (U)	Ferragudo (Mn)	Santa Leucádia (Pb)
Picoto (U)	Argemela (Sn)	Tarouca (W-Sn)
Pinhal do Souto (U)	Peixeiro (W)	Moncorvo (Fe)
Póvoa de Cervães (U)	Santa Eulália (Sn-W-Ti)	Massueime (W-Sn-Li)
Prado Velho (U)	Mostardeira (Cu)	Azenhas (Fe)
Quinta das Seixas (U)	Lagoas do Paço (Mn)	Covas (W)
Quinta do Bispo (U)	Fonte Santa (W)	Almendreras (W-Sn)
Reboleiro (U)	Escádia Grande (Au-Ag)	Freixo de Numão (W-Sn)
Ribeira do Boco (U)	Góis - Sr <sup>a</sup> da Guia (W)	Torrão da Moita (W)
Ribeira do Ferro (U)	Góis - Vale Pião (Sn)	Lagares - Rebentão (Sn-Nb-Ta-W)
Rosmaneira (Ra-U)	Banjas (Sb-Au)	Jales (Au)
Senhora das Fontes (U)	Caveira (Polimetálico)	Três Minas (Au)
Sentinela (U)	Lousal (Polimetálico)	Alto Sião (Vila Cova) (Fe)
Sevilha (U)	Serra de Bois (Sn)	Miguel Vacas (Cu)
Tapada dos Mercados (U)	Monfortinho (Au)	Argozelo (Sn-W)
Tentinolho (U)	Segura (Ba-Pb-W-Sn)	Tuela (Sn)
Urgeiriça (Ra-U)	Murçós (W-Sn)	Cume (Sn-W)
Valdante (U)	Chança (Polimetálico)	Bejanca (W-Sn)
Vale da Abrutiga (U)	Balança (Mn)	São Domingos (Polimetálico)
Vale d'Arca (U)		
Vale Covo (U)		
Vale da Videira (U)		
Vale do Tamão (U)		
Vales (U)		
São Domingos (U)		

O grau de perigosidade de uma mina é decorrente de uma apreciação combinada (objetiva e subjetiva) das diferentes condições inerentes à região mineira, referente a fatores intrínsecos à mina e aspetos ambientais exteriores ao sítio mineiro (ROMÃO, 2000). Esta apreciação, denominada de apreciação preliminar (AP), é resultante de uma equação (Eq. 1) que relaciona a segurança mineira (Seg), parâmetros inerentes à escombreira (Esc) que engloba a volumetria (V), estabilidade (Est) e química da escombreira (Quim) (Eq. 2), os impactes que englobam o impacte químico nas águas (Agu) e nos solos (Sol) bem como impacte visual e paisagístico (Vis) (Eq. 3) e, a presença

e atividades humanas (*Hum*) tais como a proximidade às populações (*Pop*), ocupação do solo (*OcS*), utilização da água (*VtA*) e atividade piscícola (*Pis*) (Eq. 4).

$$AP = \frac{5 * Seg + 6 * Esc + 8 * Imp + 5 * Hum}{24} \quad (1)$$

$$Esc = \frac{V + 2 * Est + 2 * Quim}{5} \quad (2)$$

$$Imp = \frac{3 * Sol + 4 * Agu + Vis}{8} \quad (3)$$

$$Hum = \frac{Pop + OcS + VtA + Pis}{4} \quad (4)$$

Após a determinação da avaliação preliminar é feita uma hierarquização das minas resultante da aplicação das fórmulas acima mencionadas, onde se considera a criação de quatro subgrupos consoante o seu grau de perigosidade, sendo o grau um o de perigosidade irrelevante (*AP* inferior a 1,30), o grau dois de perigosidade baixa (*AP* entre 1,30 e 1,75), o de grau três de perigosidade média (*AP* entre 1.76 e 2.5) e, por fim, o grau quatro que é de perigosidade mais elevada (*AP* superior a 2,5). Para o couro mineiro em estudo o grau de perigosidade que foi assumido foi o de grau três.

Apesar da reconhecida importância dos projetos de recuperação ambiental de área mineiras degradadas, os custos muitos elevados em muitas das situações podem tornar inviável a sua execução. Por conseguinte, a adoção de medidas protetivas do ambiente, nomeadamente através da alteração dos métodos de exploração tem vindo a tornar-se um fator imperativo numa nova era de exploração dos recursos minerais.

No entanto, este novo paradigma de consciencialização ambiental, enfrenta novos desafios, uma vez que o aumento demográfico, associado a um maior e diverso consumo de recursos e a um maior constrangimento nas áreas passíveis de serem exploradas pela competição territorial, implicarão não só a abertura de novas minas como a reabertura de minas já encerradas, ou mesmo a exploração de antigas escombreiras. Disto, resultará a extração de minérios mais empobrecidos, o que exigirá um maior refinamento destes e, portanto, a geração de resíduos finos onde está mais facilitada a remobilização dos EPT.

Devido à relevância destes processos de contaminação, existe um grande volume de estudos publicados relacionados com a problemática das minas abandonadas, pelo que apenas se fará menção a alguns trabalhos mais recentes nesta temática. Exemplo de estudos focados nas interações dos EPT no sistema solo-planta neste tipos de ambientes são o estudo da contaminação por metais pesados no sistema solo-planta no Noroeste de Inglaterra (*Heavy metal contamination status in soil-plant system in the Upper Mersey Estuarine Flood plain, Northwest England*) (ENYA et al., 2019), na envolvente da mina da Panasqueira (*Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal)*)(CANDEIAS, et al.) e, o impacte das drenagens ácidas das minas de Regoufe e Rio de Frades na qualidade das águas superficiais (*Impacto das*

*drenagens ácidas das minas de Regoufe e Rio de Frades (Geoparque Arouca) na qualidade de água superficial)* (CORREIA *et al.*, 2012). No que diz respeito às minas de W-Sn de Arouca são de referir o trabalho de FAVAS (2008) que estuda os processos biogeoquímicos de mineralizações de W e Sn portuguesas, onde é abordado o caso de Rio de Frades, o estudo de CORREIA *et al.*, (2012) dedicado ao impacte das drenagens ácidas das minas de Regoufe e Rio de Frades na qualidade das águas superficiais e o estudo de SOUSA (2016) que fez avaliou a dispersão dos EPT nos solos da mina de Regoufe.



## Capítulo 3

---

### Enquadramento da área de estudo





### 3.1. - Enquadramento Geográfico

Este estudo decorreu na região do couro mineiro de Rio de Frades, o qual pertence ao concelho de Arouca, distrito de Aveiro (região Norte de Portugal Continental) [Figura 3.1.1]. A localidade de Rio de Frades insere-se na União de Freguesias de Cabreiros e Albergaria da Serra, encontrando-se cartografada na folha número 155 – Arouca, da Carta Militar de Portugal à escala 1:25.000, elaborada pelos Serviços Cartográficos do Exército [Figura 3.1.1.].

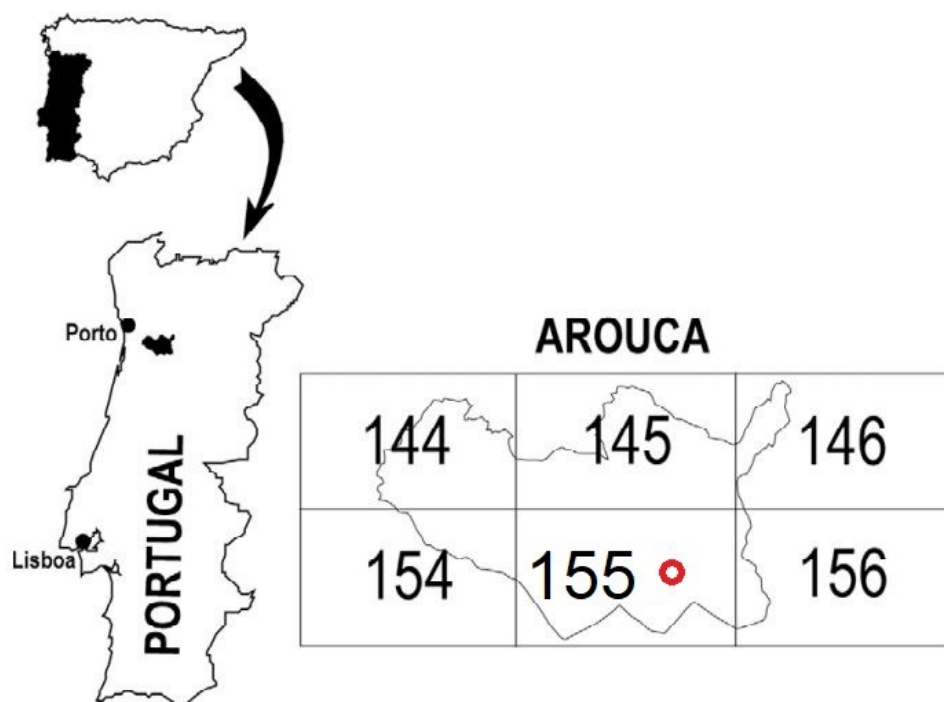


Figura 3.1.1. - Enquadramento geográfico da área de estudo. A localização das minas Rio de Frades encontra-se assinalada pelo círculo vermelho na área da folha número 155 da Carta Militar de Portugal, à escala 1:25.000 (Serviços Cartográficos do Exército).

O concelho de Arouca, com uma área de 329 km<sup>2</sup> e uma população de cerca de 22 359 habitantes (INE, 2012), encontra-se dividido em 16 freguesias [Figura 3.1.2.], sendo que a União de Freguesias de Cabreiros e Albergaria da Serra possui um território com 31.23 km<sup>2</sup> e apenas 231 habitantes, o que indica o progressivo abandono destas áreas rurais assim como das antigas regiões mineiras, após o encerramento da atividade mineira.

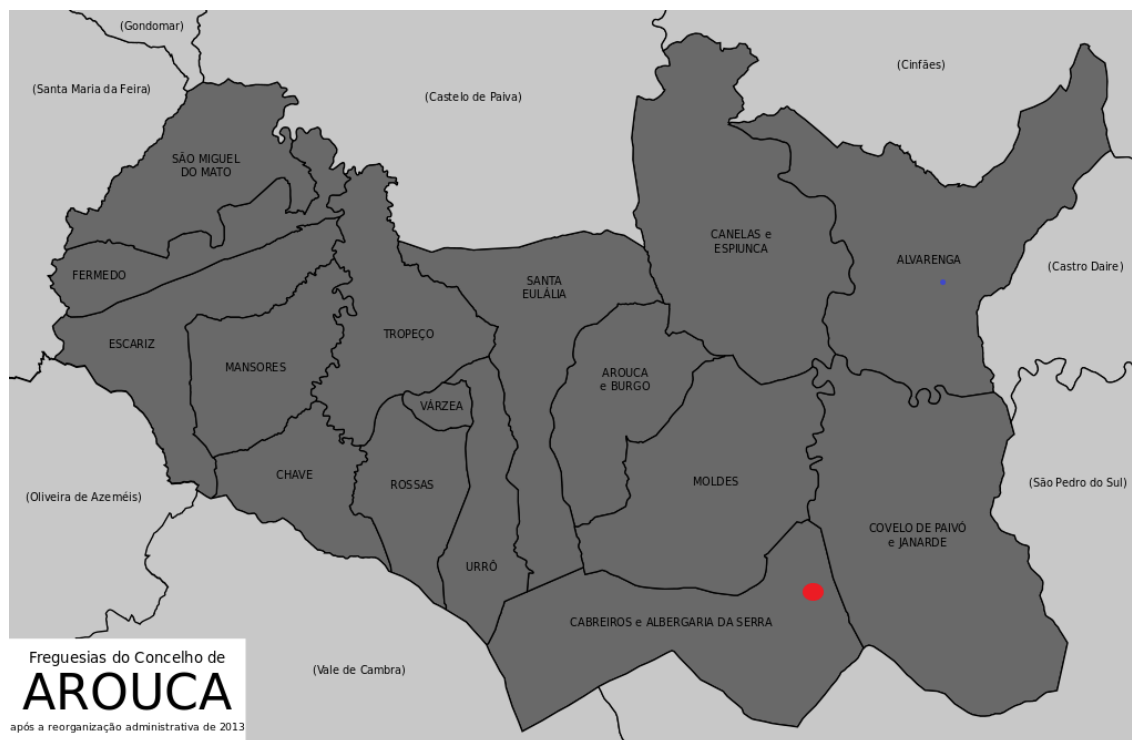


Figura 3.1.2. - Concelho de Arouca e as 16 freguesias que o constituem. Rio de Frades está sinalizado a vermelho  
(Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Arouca>, acedido em 18 de dezembro de 2018).

### 3.2. - Enquadramento Geomorfológico

A região de Arouca insere-se no Maciço Hespérico, o qual se encontra representado em mais de dois terços da superfície do território continental português [Figura 3.2.1]. Este é caracterizado pela deslocação do soco pré-Câmbrico e Hercínico sob horsts e grabens gerados pelas fases iniciais da tectónica alpina (FERREIRA, 1981) onde os blocos laterais deprimidos resultaram em zonas marginais com a deposição dos terrenos meso-cenozoicos afetados, posteriormente, por fases mais tardias da orogenia Alpina (DÍEZ BALDA *et al.*, 1990).

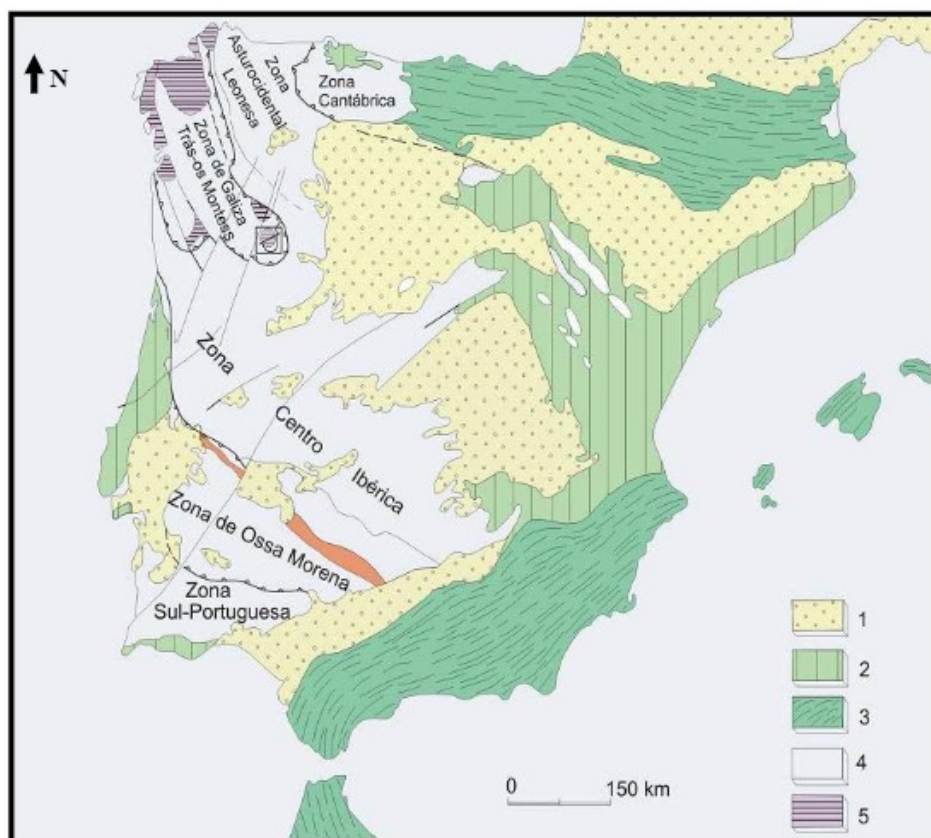


Figura 3.2.1. - Unidades paleogeográficas e estruturais do Maciço Ibérico: 1 – Bacias continentais e de margem continental; 2 – Orlas Meso-Cenozoicas (Bacia Lusitânica, Algarvia e Oriental); 3 – Cordilheiras Alpinas; 4 – Maciço Ibérico; 5 – Maciços alóctones do NW ibérico (adaptado de Julivert *et al.*, 1972; *in* Sousa, 2014).

Relativamente aos aspetos morfo-estruturais do local em estudo, estes estão vigorosamente restringidos pela tectónica hercínica e tardi-hercínica (RIBEIRO *et al.*, 1979), em que os sistemas fundamentais de falhas possuem direções de NW-SE a NNW-SSE e de NE-SW a NNE-SSW, de onde resultam dobramentos que afetaram todos os sedimentos até ao Devónico superior (DÍEZ BALDA *et al.*, 1990). Na região de Arouca, os dobramentos têm direções WNW-ESE, com ocorrência, de Este para Oeste, do sinclinal de Janarde e do anticlinal da Freita.

Posteriormente à instalação das bolsas magmáticas mais tardias, iniciou-se um processo de arrasamento das montanhas decorrentes da orogenia hercínica, processo este que se encontra associado à evolução de cordilheiras intracontinentais sempre com tendência ao aplanamento destas superfícies. Na região de Arouca existem três níveis de aplanamento, distribuídos em degraus, em que cada um está associado a um ciclo erosivo. O degrau culminante (acima de 1050 m) terá sido formado durante o Paleogénico, o nível intermédio (600-610 m) durante o Miocénico inferior e, por último, o nível inferior (300-350 m) ter-se-á formado durante o Pliocénico superior (RIBEIRO *et al.*, 1990). Na figura 3.2.2. encontra-se esquematizado o movimento de ascensão do bloco de xistos (quase verticalizado), bem como os níveis de aplanamento anteriormente mencionados. As cristas quartzíticas, orientadas NW-SE a nordeste do concelho de Arouca, encontram-se inteiramente relacionadas com processos de erosão diferencial.



Figura 3.2.2. - Níveis de erosão presentes segundo a direção Detrelo da Malhada - Arouca (adaptado de Rochette Cordeiro, 1991; *in* Vasquez, 2010).

Relativamente à hidrografia da região [Figura 3.2.3.], os cursos de água que atravessam o concelho drenam tanto para a bacia hidrográfica do Douro (a Norte) como para a bacia hidrográfica do Vouga (a Sul). No que respeita à primeira bacia mencionada, são evidenciados, pelo seu caudal, os afluentes Paiva e Arda, os quais drenam a encosta setentrional da Serra da Freita. Por outro lado, na bacia hidrográfica do Vouga destaca-se o rio Caima que nasce no concelho de Arouca, mas progride para sul, desaguando na margem direita do rio Vouga (ROCHA, 2008).

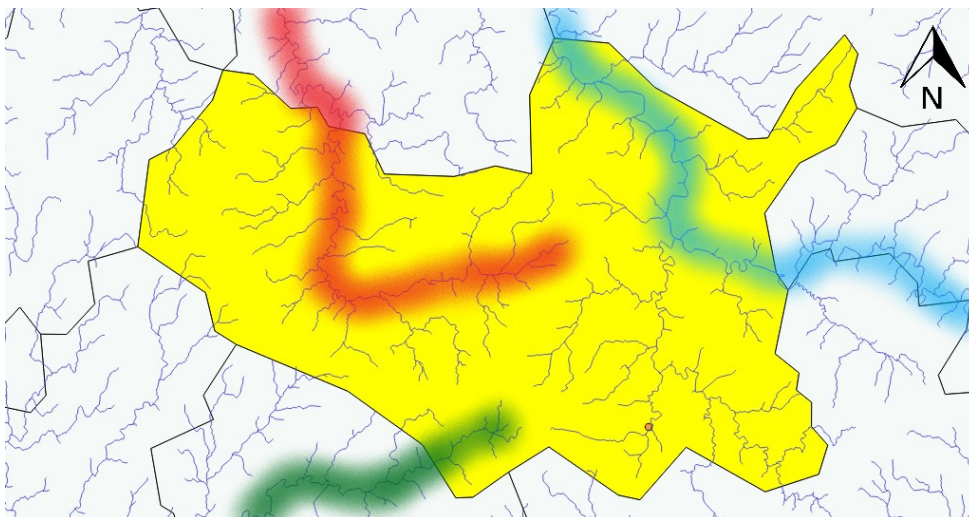


Figura 3.2.3. - Rede hidrográfica do concelho de Arouca, onde há destaque do rio Paiva a azul), do Rio Arda (a vermelho) e do Rio Caima (a verde).

Em suma, o concelho de Arouca é uma área considerada maioritariamente como montanhosa, entalhada por vales muito encaixados, onde a altitude dominante se situa entre os 200 e os 600 m, sendo mais elevada apenas a sul e a nordeste do mesmo, na Serra da Freita e na Serra de Montemuro, respetivamente [Figura 3.2.4.] (ROCHA, 2008). Os locais com menores altitudes, ao longo dos leitos dos rios Arda e Paiva, possuem cotas inferiores a 200 m (ROCHA, 2008).

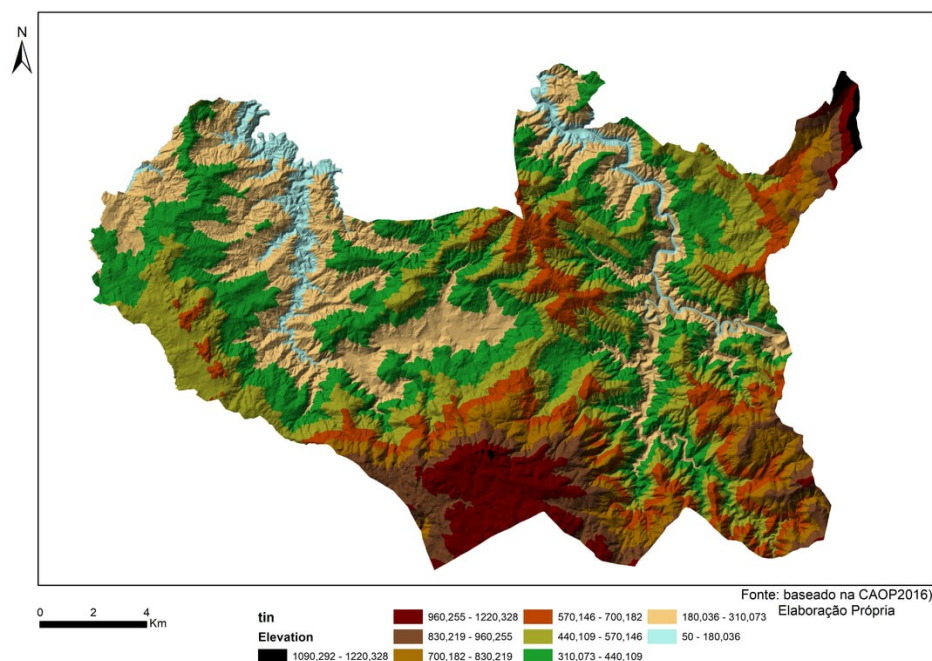


Figura 3.2.4. - Modelo digital de terreno do Município de Arouca (retirado de Castro, 2016).

Dedicando uma maior atenção à geomorfologia da área em estudo [Figura 3.2.5.], verifica-se que a região de Rio de Frades é caracterizada por relevos relativamente



acidentados, com declives elevados, situada numa zona de vales muito encaixados, por onde circula o rio com o mesmo nome.

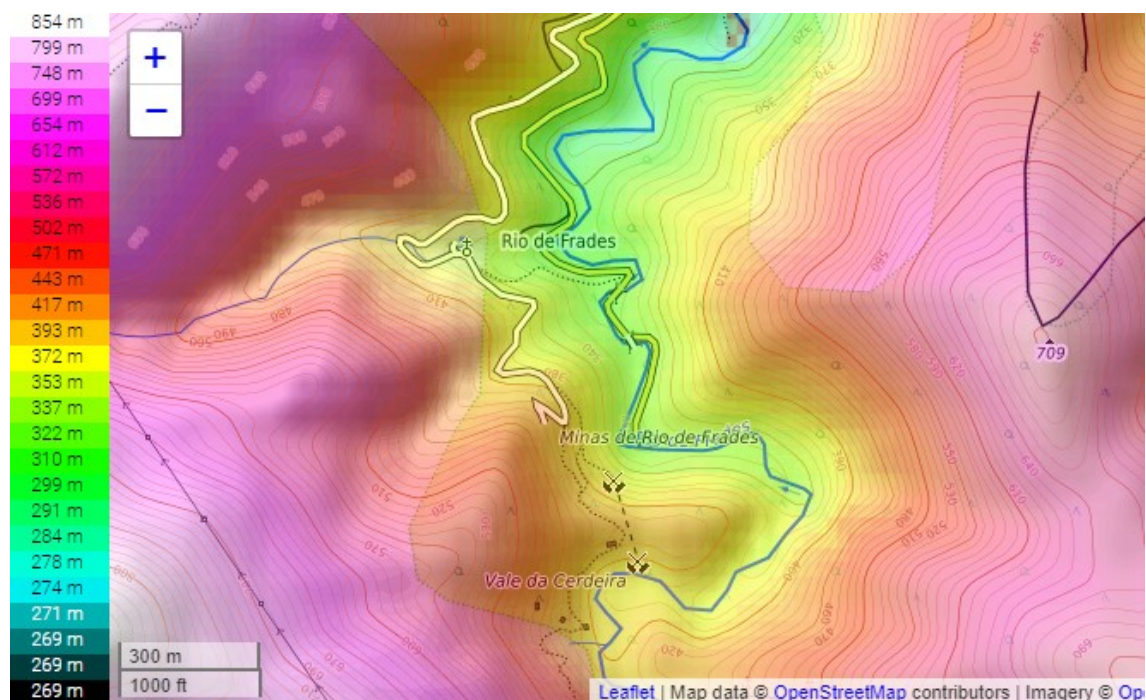


Figura 3.2.5. - Modelo digital de terreno da região de Rio de Frades (extraído de: <http://pt-pt.topographicmap.com/places/Rio-de-Frades-2128247/>).

### 3.3. - Enquadramento Geológico

#### 3.3.1. - Enquadramento Geológico Regional

Na Península Ibérica, de forma generalizada, afloram dois grandes grupos geológicos: um dos grupos é referente a todos os materiais do Mesozoico e Cenozoico, enquanto que o outro é alusivo ao fragmento mais extenso, mais contínuo e completo da Cadeia Hercínica, o Maciço Hespérico ou também denominado de Maciço Ibérico, o qual ocupa parte da zona ocidental e toda a zona central da Península Ibérica (ROMÃO, 2000).

O Maciço Ibérico é caracterizado pela predominância de litologias de idade Proterozoica e Paleozoica que se encontram metamorfizadas, deformadas e intruídas por plutonitos graníticos instalados durante a orogenia Varisca. O Maciço Ibérico é dividido, de acordo com as suas características estruturais, paleogeográficas, magmáticas e metamórficas (RIBEIRO *et al.*, 1979; LOTZE, 1945), nas seguintes zonas [Figura 3.3.1.]: Zona Cantábrica (ZC), Zona Astúrico Ocidental Leonesa (ZAOL), Zona Galiza Trás-os-Montes (ZGTM), Zona Ossa Morena (ZOM), Zona Sul Portuguesa (ZSP) e Zona Centro Ibérica (ZCI) (SILVA *et al.*, 1988, 1995). A área em estudo localiza-se na ZCI e, naturalmente, esta zona será a única a ser descrita nesta dissertação.

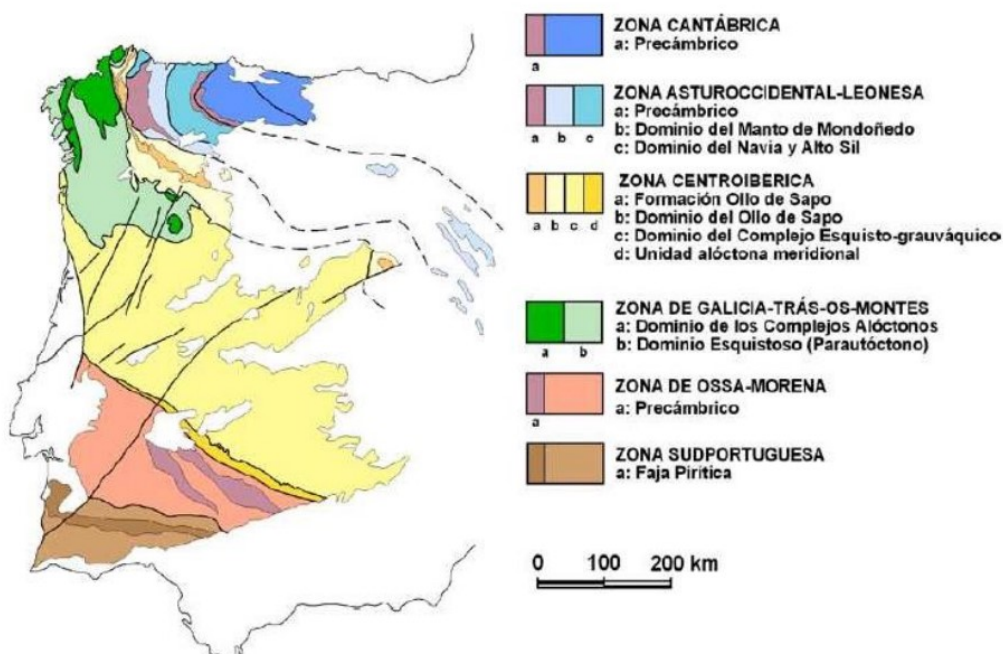


Figura 3.3.1. - Subdivisão do Maciço Hespérico nas unidades tectonoestratigráficas e informação relativa aos domínios e formações existentes nas mesmas (retirado de Vera, 2004).

A Zona Centro Ibérica localiza-se na parte central do Maciço Ibérico e é delimitada a norte pela ZAOL e a sul pela ZOM (ROMÃO, 2000). A sua fronteira a NE corresponde a um limite transicional, no flanco W do Anticlinal de Olho de Sapo, com o afloramento



dos metassedimentos do Grupo do Douro, pertencente ao Super Grupo Dúrico-Beirão (SILVA *et al.*, 1988, 1995). O limite ocidental e setentrional é demarcado pelas zonas de cisalhamento Tomar-Badajoz-Córdoba, que colocam a ZCI em contacto com a ZOM (ROMÃO, 2000).

A deformação provocada pela orogenia hercínica é o que confere a morfologia à ZCI, visto que as estruturas que se encontram relacionadas com episódios de deformação mais antigos estão fracamente representadas (DÍEZ BALDA *et al.*, 1990). A deformação hercínica deu-se desde o Devónico até ao Estefaniano (RIBEIRO *et al.*, 1979), onde são reconhecidas três fases principais, D1, D2 e D3 (DÍEZ BALDA *et al.*, 1990). A primeira fase de deformação (D1) afetou toda a sequência sedimentar anterior ao Carbonífero (RIBEIRO *et al.*, 1979; DÍEZ BALDA *et al.*, 1990) e encontra-se evidenciada através da formação de dobras com expressão quilométrica e xistosidade de plano axial associada a S1, com direção geral NW-SE (RIBEIRO *et al.*, 1990). A segunda (D2) e terceira (D3) fases de deformação possuem uma disposição mais localizada. A D2 encontra-se geralmente associada a zonas de cisalhamento sub-horizontais que originam estruturas com pouca inclinação, afetando principalmente séries metamórficas de médio e alto grau, enquanto a D3 gerou dobras de plano axial vertical, por vezes associadas a uma xistosidade de crenulação S3, que redobram as estruturas anteriores e está frequentemente relacionada com a formação de zonas de cisalhamento dúctil (GIL IBARGUCHI *et al.*, 1983; DÍEZ BALDA *et al.*, 1990). Nos últimos estádios de deformação desta orogenia, ocorreu fracturação segundo dois sistemas conjugados: um sistema com direção NNE-SSW e ENE-WSW e outro com direção NNW-SSE e NW-SE (RIBEIRO *et al.*, 1979).

A atividade magmática respeitante à orogenia hercínica encontra-se marcada pela ocorrência abundante de plutonismo granítico, sendo os granitoides do Norte de Portugal, subdivididos, segundo critérios estruturais, em: Granitoides Older e Granitoides Younger (SCHERMERHORN, 1956; OEN, 1958; 1970). O primeiro subgrupo refere-se a granitoides que foram instalados em níveis relativamente profundos da crosta, mais concretamente na mesozona, encontrando-se em concordância com as estruturas hercínicas regionais, ou seja, granitoides que se instalaram ainda aquando da última fase de deformação. Os Granitoides Younger possuem uma ocorrência em níveis mais superficiais e, geralmente, encontram-se envolvidos por uma auréola de metamorfismo de contacto, sendo o maciço discordante com as estruturas regionais, isto é, instalaram-se no final ou após a terceira fase de deformação hercínica (SCHERMERHORN, 1956; OEN 1958; 1970).

Relativamente ao registo sedimentar da ZCI, este evidencia três megassequências limitadas por duas importantes discordâncias (MARTINEZ CATALÁN, 2004):

- Super Grupo Dúrico-Beirão ante-Ordovícico;
- Sucessão pré-orogénica e sin-orogénica do Ordovícico inferior ao Carbonífero inferior;
- Sucessão tardi a pós-orogénica do Carbonífero médio a superior.

O primeiro grande domínio referido, tem relevância em termos de enquadramento da área de estudo, pois é o que predomina na ZCI, sendo constituído por formações metassedimentares ante-ordovícicas do Complexo Xisto Grauváquico (CXG) (LOTZE, 1945), sobre as quais assentam, em discordância angular, materiais do Ordovícico (OLIVEIRA *et al.*, 1992). O Super Grupo Dúrico-Beirão é constituído por três subgrupos: o Grupo do Douro, o Grupo das Beiras e o Grupo Arda-Marofa. Nos dois primeiros subgrupos mencionados afloram, quase exclusivamente, turbiditos clássicos, quer distais quer proximais, ao invés do grupo Arda-Marofa onde se verifica a existência de turbiditos depositados em plataformas siliciclásticas (LOTZE, 1956).

Os jazigos de Sn-W que ocorrem na Península Ibérica localizam-se numa zona que se estende desde a Galiza até ao Norte de Portugal e Oeste da Espanha e definem a chamada "Província metalogenética estano-tungstífera Ibérica" (NORONHA, 2006) [Figura 3.3.2.], que em território Português é limitada a Sudoeste pelo carreamento da Jorumenha e a Oeste pelo cisalhamento Porto-Coimbra-Tomar [Figura 3.3.3.] (ROMÃO, 2000).

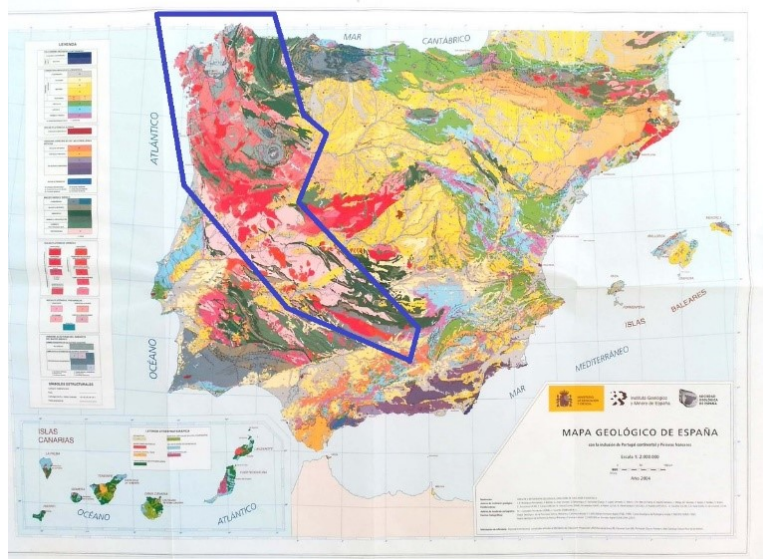


Figura 3.3.2. – Mapa Geológico da Península Ibérica (Instituto Geológico Mineiro de Espanha) à escala original de 1:1000000, onde é circunscrita, pela cor azul, a "Província metalogenética estano-tungstífera Ibérica" (Jorge Civis & Teresa Ponce de Leão).

A génese destes jazigos está espacialmente associada a regiões onde houve a intrusão de granitos em séries marinhas de idades compreendidas entre o Pré-Câmbrico superior e o Silúrico (NORONHA, 2006), sendo, por isso, na ZCI onde ocorre a maior quantidade deste tipo de jazigos, tornando assim indiscutível a vinculação das principais mineralizações de Sn e W com os granitos variscos (NORONHA, 2006) [Figura 3.3.3.], principalmente de origem mais profunda. Estes granitos atuaram como fonte de calor na circulação de fluidos hidrotermais de origem não magmática responsáveis pela lixiviação do tungsténio das rochas encaixantes e sua reconcentração em zonas de fraturação (ROMÃO, 2000).

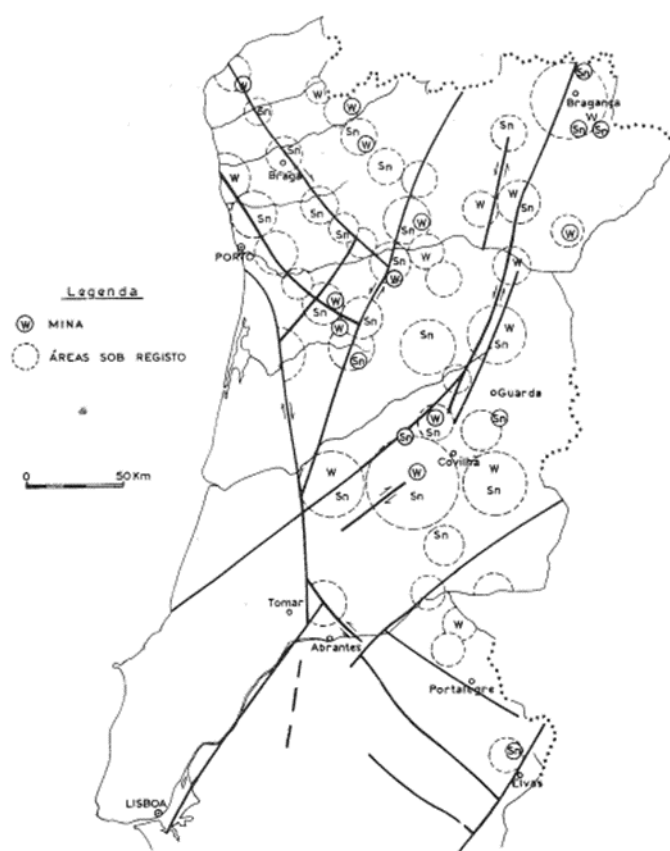


Figura 3.3.3. – Demarcação das principais mineralizações de Sn-W ocorrentes no norte e centro de Portugal continental (RIBEIRO *et. al.*, 1982 ).

Foi conjecturada a hipótese da existência de uma segunda apófise do granito de Regoufe, em profundidade, no extremo sudoeste da auréola de contacto do mesmo, devido à ocorrência de volframite enriquecida em manganês nos filões de quartzo da mina de Rio de Frades (SLUIJK, 1963).

### 3.3.2. - Enquadramento Geológico Local

A localidade de Rio de Frades é caracterizada pela ocorrência de litologias pertencentes ao Grupo das Beiras do Supergrupo Dúrico-Beirão, embora nas zonas circundantes ocorram também rochas graníticas, com especial realce para o granito de Regoufe, no qual existiu uma grande concessão mineira de W-Sn [Figura 3.3.4.]. Neste subcapítulo há um destaque para ambas as litologias.

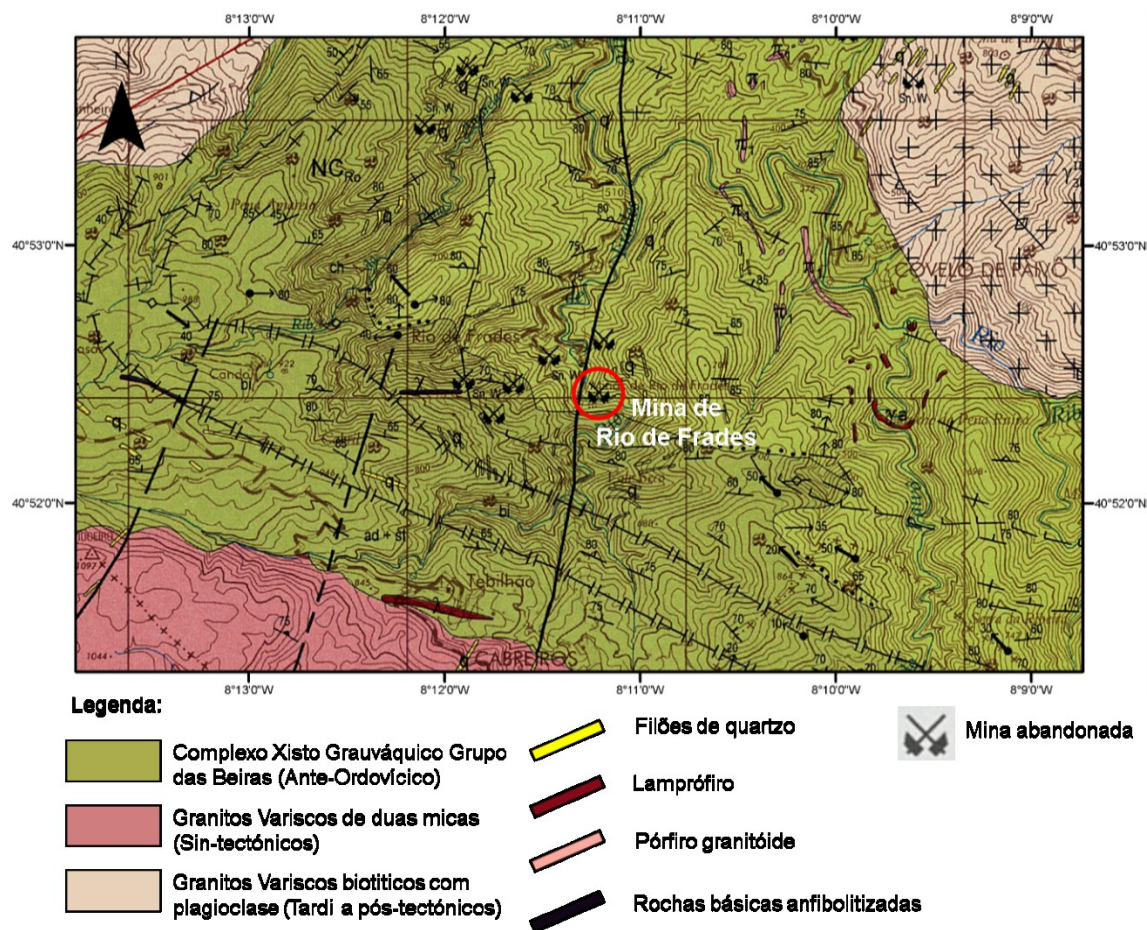


Figura 3.3.4. - Excerto da carta geológica de Portugal, folha 13-D Oliveira de Azeméis à escala original de 1:50 000, com a região das minas de Rio de Frades assinalada a vermelho (adaptado de Pereira et al., 2007).

As formações do Grupo das Beiras são constituídas, na região, por turbiditos clássicos, compreendendo xistos argilosos, xistos grauvacoides e quartzitos cinzentos. A uns escassos quilómetros desta região mineira é possível encontrar o granito de Regoufe, local em que, à semelhança de Rio de Frades, ocorre uma importante mineralização de W-Sn. O granito de Regoufe, o qual é um pequeno plutão que aflora numa extensão que não ultrapassa os seis quilómetros quadrados (PINTO, 1985), possui uma forma relativamente circular e alongada segundo a direção NW-SE (TAVARES, 2006), direção esta que é concordante com a que se encontra associada aos últimos estádios da deformação hercínica, colocando este granito no grupo dos “granitos Younger”. Esta



característica é bastante importante pois permite afirmar que a formação de alguns sistemas de falhas, bem como o preenchimento das mesmas com os filões de quartzo mineralizados (PEREIRA *et al.*, 1980) ocorreu, em simultâneo, com a instalação do granito.

De facto, a mineralização de Rio de Frades, também do tipo filoniano de W-Sn, encontra-se associada ao batólito granítico de Regoufe, em que os filões mineralizados ocorrem a preencher diversos sistemas de fraturas, sendo o seu alinhamento preferencial segundo a xistosidade existente no local (direção NE-SW), apesar da existência de filões sub-horizontais que ocupam as fendas de tração resultantes do modelo de dobramento que ocorreu durante a segunda fase de deformação hercínica (ROMÃO, 2000).

A nível mineralógico, a volframite é identificada como sendo o minério económico mais abundante, podendo também ocorrer cassiterite e alguma scheelite. Quanto aos sulfuretos, estes filões são acompanhados por arsenopirite, pirite, esfalerite, marcassite, pirrotite, estanite e bismuto nativo, no entanto os minerais silicatados mais dominantes são o quartzo, turmalina e alguma moscovite.

## 3.4. - Enquadramento Histórico-Mineiro

### 3.4.1. - Conjuntura Nacional

“O interesse por alguns produtos portugueses é velho de séculos” esta é uma frase de António de Almeida Sousa Vilar, autor do livro *O volfrâmio no contexto da Segunda Guerra Mundial*, que expressa acertadamente o contexto português ao longo de diversas épocas. Foi, sobretudo, nas primeiras décadas do século XX que o investimento estrangeiro em Portugal se fez sentir de forma mais intensa, não pela importância do mercado nacional, mas sim pela sua posição estratégica e em especial pelo vasto império colonial, o qual era uma importantíssima fonte de matérias-primas.

Na década de 1930 a grande maioria das empresas portuguesas, que controlavam o setor mais rentável da economia nacional, dispunham de capital de origem ádvena, quer fosse na sua totalidade ou de forma parcial. No que diz respeito ao setor mineiro, a exploração e, conseqüentemente, a sua comercialização é dominada por empresas belgas, britânicas, americanas, francesas, alemãs mas, maioritariamente, inglesas [Figura 3.4.1.]. Ao longo do território português são encontradas concessões de diversas nacionalidades, por exemplo, as concessões belgas localizam-se em Aljustrel com a exploração das pirites cupríferas, em São Pedro da Cova pelo carvão ou até em Montemor-o-Novo devido ao ferro; as de origem norte-americana localizavam-se em Belmonte com a exploração de cobre e estanho; as britânicas também em Belmonte mas para exploração de chumbo, em São Domingos pelas pirites cupríferas e na Panasqueira para a extração do volfrâmio. Estes são apenas alguns dos exemplos com que nos deparamos ao longo da extensão nacional. De todos os capitais de investimento existentes em Portugal, o britânico foi o que teve mais influência a nível nacional, visto que atuava em diversos setores importantes da economia portuguesa. Com tal domínio em território português, o Governo Inglês conjuntamente com o bloco Aliado, contra a ameaça nazi da Segunda Guerra Mundial, apareceu em força em Portugal na tentativa de dominar por completo a exploração e exportação do tão desejado minério de volfrâmio, sendo que não se tratava de uma necessidade efetiva deste material, mas sim uma importância a nível estratégico, pois quanto maior fosse o volume de exportações para uns, menor seriam para os outros visto que a capacidade de exploração era limitada.

A posição tomada pelos britânicos, relativamente à questão do volfrâmio, levou a uma pressão sobre Portugal para que este abandonasse a neutralidade assumida aquando do início da Segunda Guerra Mundial, o que foi evitado a todo o custo por parte do Governo Português. Certamente, o tema volfrâmio foi o problema mais importante com que a diplomacia portuguesa teve de lidar durante esta época, onde a estratégia primordial utilizada foi a demora propositada nas inúmeras negociações que foram

tomadas a cabo por ambos os blocos envolvidos na Segunda Guerra Mundial, bem como utilizar o volfrâmio como moeda de troca, onde os beligerantes nos forneciam produtos essenciais ao funcionamento do nosso país, apesar de estes também carecerem do mesmo mas dada a necessidade imprescindível do volfrâmio para o fabrico de material bélico, estes sentiram a obrigação de abdicar dos mesmos. Salazar, à época, foi adiando o problema ao arrastar as negociações, conseguindo os produtos que necessitava para o país, mantendo simultaneamente satisfeitos alemães e ingleses contra a vontade de qualquer um deles durante alguns anos. Foi esta estratégia que permitiu que Arouca ficasse conhecido nesta época, entre 1939 e 1944, por ser um raro território, onde no mais diminuto espaço territorial, distâncias que não iam além de 5 km, “alemães e ingleses coabitavam sem dispararem um único tiro” (VILAR,1998).



Figura 3.4.1. – Página de concurso do “Diário de Notícias” alusiva ao volfrâmio no ano de 1925. Fonte: “As “corridas ao Volfrâmio” em Portugal, in Jornal de Notícias História nº13, edição de abril de 2017.

A Primeira Guerra Mundial, a Guerra Civil de Espanha e a Guerra da Coreia já tinham provocado uma enorme corrida ao volfrâmio, mas não de forma tão intensa como na Segunda Guerra Mundial, em que mal esta se iniciou, a maior parte das minas abandonadas aquando do término das guerras acima referidas foram novamente invadidas por companhias mineiras ou mesmo até civis, visto que a existência deste minério já era conhecida nesses locais. A fim de controlar toda a produção de minérios do país e garantir ao governo o seu monopólio, este criou uma secção denominada de “Comissão Reguladora do Comércio de Metais da produção e comércio”, a qual logo no início de 1942 fixou o preço do quilo do volfrâmio em 150\$00 quando este se vendia a 500\$00 e 600\$00 no mercado livre. Esta ação teve o efeito exatamente oposto ao pretendido, em vez de controlar o contrabando, fez com que este aumentasse a um ritmo frenético, chegando mesmo a ser vendido o minério a 1000\$00 o quilo, ou seja, quase sete vezes superior ao preço estipulado pelo Governo Português (VILAR,1998).

#### 3.4.4.2. – Conjuntura Local (Arouca)

Arouca, região onde se encontra a concessão mineira de Rio de Frades, antes da Segunda Guerra Mundial dividia-se entre a agricultura e o pastoreio, mas com o seu início era cada vez maior o número de residentes e forasteiros que se encaminhavam para as regiões mineiras existentes no concelho. Contrariamente a outros fenómenos migratórios, que movimentam apenas trabalhadores do sexo masculino, este mobilizou também mulheres e crianças [Figura 3.4.2.], em que as crianças serviriam para trabalhar dentro da mina visto serem mais pequenas e portanto conseguiam entrar em espaços mais pequenos e apertados onde os homens não conseguiam; as mulheres, por sua vez, trabalhavam como padeiras, carregadoras, cozinheiras e como lavadeiras, onde este último era uma tarefa bastante importante visto que lavavam a terra a fim de separar a ganga do volfrâmio. Toda a mão-de-obra era imprescindível para que todo o sistema funcionasse o que, naturalmente, levava uma grande parte dos trabalhadores que estavam dedicados à agricultura a aventurarem-se para o trabalho relacionado com a mina, quer fosse de forma direta ou indireta. Estes dois tipos de trabalho distinguiam-se em trabalhar nas imediações da concessão mineira, por exemplo na construções dos acessos rodoviários, na construção de casas para o pessoal, oficinas de tratamento do minério, ou seja, em todos os assuntos que estivessem relacionados com complementos imprescindíveis ao cuto mineiro, ou em trabalhar na mina propriamente dita como mineiro, pedreiro para abertura de furos para serem carregados com explosivos, ou até como carpinteiro pois havia a necessidade de segurar as galerias com vigas de madeira de modo a evitar os desmoronamentos (VILAR,1998).





Figura 3.4.2. – Mulheres a trabalhar na extração nas minas da Panasqueira, demonstrando que, nesta época, toda a mão-de-obra era imprescindível, não havendo dispensa devido ao género. Fonte: “As “corridas ao Volfrâmio” em Portugal, in Jornal de Notícias História nº13, edição de abril de 2017.

Toda esta azáfama e correria fez com que estes locais, mais concretamente Rio de Frades, se transformasse numa pequena cidade que, em 1942 foi provida de luz elétrica, o que nesta época era privilégio de apenas alguns na sede de concelho. A chegada da eletricidade revolucionou por completo o trabalho nas minas, onde os compressores a diesel com capacidade para três martelos foram substituídos pelos elétricos que usufruíam de uma capacidade de acionar, em simultâneo, vinte martelos. Contudo, não bastava apenas melhorar as condições de perfuração e desmonte dos filões era também importante assegurar um rápido escoamento do minério obtido bem como aprimorar as condições da envolvente ao Couto Mineiro de Rio de Frades. Para satisfazer todas estas necessidades no Couto mineiro de Rio de Frades, a Companhia Mineira do Norte de Portugal, a qual era dirigida por alemães, procedeu à execução de algumas construções tais como (VILAR, 1998):

- Oficinas de soldagem, de reparações elétricas e de carpintaria;
- Lavarias, silos das lavarias e planos de escolha;
- Armazém com 550 m<sup>2</sup>;
- Quartel provisório da GNR;
- Percurso de carris para transporte de minério, aquando da impossibilidade da instalação dos mesmos, este fazia-se através de cabos de aço onde se suspendiam as vagonetas para encaminhar o minério para a lavaria;
- Casas para pessoal administrativo e para pessoal operário, distribuídos em 2 distintos bairros [Figura 3.4.3.];

- Posto de socorro;
- Obras gerais de saneamento nas habitações;

Todas estas benfeitorias foram executadas de modo a haver uma distinção e diferenciação dos diversos setores e categorias entre os variados trabalhadores que operavam no Couto mineiro, tornando-se possível a distinção de três núcleos [Figura 3.4.3.].

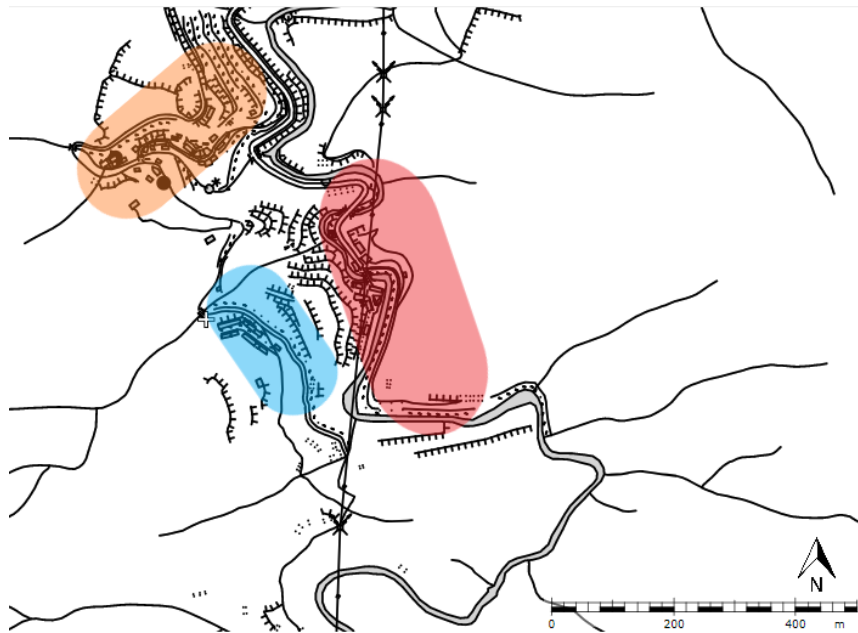


Figura 3.4.3. - Concessão mineira da mina de Rio de Frades e os diferentes núcleos urbanos, sendo sinalizado a cor de laranja o núcleo número 1 (zona da “aldeia tradicional”), a azul o núcleo 2 (região das “Casa de Cima”) e, a vermelho o núcleo número 3 (local principal das “Casas da Companhia”). Adaptado do Sistema de Informação Geográfica de Arouca (SIGA).

O núcleo 1, designado de núcleo da “aldeia tradicional”, localiza-se a meia encosta num meandro do rio; o segundo núcleo, denominado de “Casas de Cima” é um conjunto de casas que funcionavam como residência do pessoal técnico e administrativo da mina; e, por fim, o núcleo 3, localizado no fundo do vale e intitulado de núcleo principal das “Casas da Companhia”, era formado pelos escritórios, hospital, habitações do pessoal mais qualificado, as instalações técnicas (posto de transformação elétrica, a lavaria, um conjunto de tanques, armazéns e oficinas) e uma pequena capela a Santa Bárbara (ROMÃO, 2000).

Apesar da diminuição da atividade mineira desde o fim da segunda guerra mundial, a laboração da mina continuou até à década de 1960 e, da mesma forma que a sua abertura criou impacte na região, a diminuição dos trabalhos e o seu consequente fecho também se fizeram notar na localidade, mas desta vez de forma negativa, levando a um abandono quase total da região e, consequentemente, da manutenção das infraestruturas mineiras (ROMÃO, 2000). Durante o período de atividade da mina não

existia qualquer regulamentação relativamente à deposição dos rejeitos mineiros, ficando estes expostos aos agentes erosivos, o que poderá ter causado danos ambientais na região, isto porque, quando os minerais metálicos são expostos às condições supergénicas, as quais são bastante distintas das que presidiram à sua génese, podem mais facilmente sofrer processos de alteração, com a consequente mobilização dos metais/metaloídes para os ecossistemas envolventes.



### 3.5. – Enquadramento Ambiental

Este capítulo pretende clarificar quais, quantas e a importância das diferentes fontes de poluição que podem ser encontradas na área de estudo. Primeiramente é importante esclarecer quais são as fontes de poluição que podem existir e a respetiva classificação que se encontra associada. As fontes de poluição que podem existir são a agricultura, pecuária, cemitérios, depósitos combustíveis e atividades/construções do Homem excetuando habitações.

Dos poluentes mencionados, apenas a atividade mineira (atividades/construções do Homem, excetuando as habitações) é a única fonte possível de causar contaminação na localidade de Rio de Frades [Figura 3.5.2.]. A indústria mineira é uma atividade que acarreta alterações no plano visual de uma região, mas as principais transformações dão-se ao nível químico, visto que há um desencadeamento de reações geoquímicas e microbiológicas no local, com maior relevância para minerais com sulfuretos. Os contaminantes resultantes desta meteorização do minério e dos resíduos mineiros são libertados para o solo, para os seres vivos, assim como para o ciclo hidrogeológico, tornando-se móveis e, consequentemente, biodisponíveis sob a forma de solutos potencialmente tóxicos.



Figura 3.5.2. – Antigas instalações (setas a roxo) e escombreiras mineiras (círculos a vermelho) da mina abandonada de Rio de Frades.

Ao longo do processo de meteorização, o primeiro procedimento que se verifica é a acidificação do meio devido à meteorização da pirite e, de seguida, a precipitação do ferro resultando na formação de minerais oxi-hidróxidos de ferro. A acidez e os precipitados representam perigos ambientais significativos e, portanto, têm sido elaborados planos ambientais para desativação de minas ativas assim como de reabilitação de áreas já desativadas. A figura 3.5.3. representa um esquema dos trabalhos existentes numa mina mostrando as fontes contaminantes, os recetores, o percurso e os possíveis processos de atenuação.

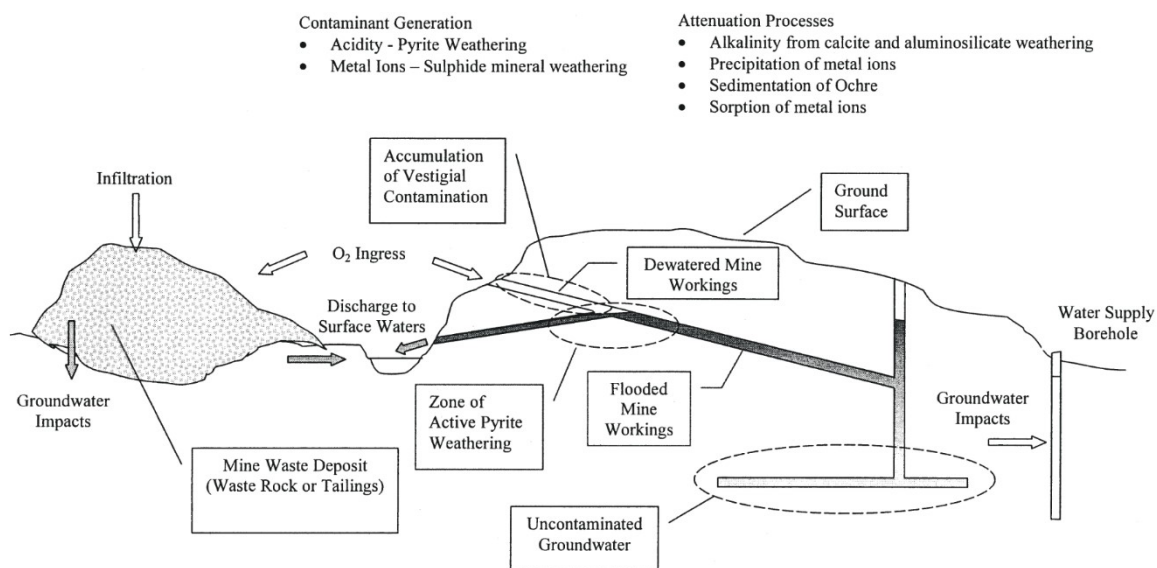


Figura 3.5.3. – Diagrama dos trabalhos implicados na atividade mineira, onde é destacado o desgaste oxidativo de minerais com sulfuretos, produção de acidez e iões metálicos.

O encerramento e posterior abandono deste couro mineiro teve impacte na região não só a nível social como também a nível ambiental, em que este último acarreta sérios problemas e perigos para a segurança da população de Rio de Frades. Todas as instalações que se encontram no couro mineiro desta localidade continuam até aos dias de hoje a ser uma fonte de contaminação da região, no qual se destacam as antigas galerias das minas, as escombreiras e todas as instalações e equipamentos industriais associados. Os ecossistemas (solo, água, ar e até mesmo os organismos vivos) são afetados pelo abandono destas infraestruturas pois são uma potencial fonte de contaminação da região, no qual se destacam as escombreiras, as antigas galerias das minas e todas as instalações e equipamentos industriais associados [Figura 3.5.2.].

O Estudo Base para a Reabilitação de Áreas Mineiras Degradadas, promovido pela EDM, proporcionou o reconhecimento de cento e noventa e nove áreas mineiras em que apenas vinte e quatro foram identificadas mas não inventariadas, as restantes cento e setenta e cinco foram agrupadas segundo a tipologia do minério explorado: Grupo dos

Sulfuretos Polimetálicos Maciços, Grupo dos Metais Básicos, Grupo do Ouro, Grupo dos Minérios Radioativos, Grupo do Estanho e Volfrâmio [Tabela 2.1], Grupo do Ferro e/ou Manganês e o Grupo “Outros”. Da execução deste estudo adveio o desenvolvimento de projetos para eliminação ou minimização de problemas que se encontrem relacionados com a segurança das secções industriais associadas ao couto mineiro bem como à das infraestruturas, onde apenas cento e trinta e três áreas mineiras é que foram incluídas nestes planos de recuperação ambiental, não sendo o caso do couto mineiro de Rio de Frades (pertencente ao Grupo do Estanho e Volfrâmio). Contudo, a Câmara Municipal de Arouca, no âmbito da candidatura “À Descoberta do Arouca Geopark – Rebranding & Walking”, concebeu planos de intervenção no couto mineiro em estudo e na região de Regoufe, que incluiu obras de estabilidade e de segurança do túnel, o fecho de galerias e obras de limpeza. Os métodos mais comuns para atenuar o impacte ambiental dos solos contaminados por atividade mineira, passa pela mistura de solo contaminado com não contaminado, pela impermeabilização, pela adição de corretivos de modo a diminuir a mobilidade bem como a biodisponibilidade dos elementos e, pela utilização de plantas para estabilizar ou até mesmo remover os contaminantes do solo.

O solo é um compartimento ambiental dos mais importantes, não só como ecossistema, mas também como reservatório e fonte de nutrientes e contaminantes. Este aspeto está intimamente relacionado com o facto de ser constituído por diferentes fases (sólida, líquida e gasosa) onde, sob um ponto de vista mais físico e químico, a fase líquida tem um papel na mobilização e transporte dos nutrientes e contaminantes, enquanto a parte sólida funciona como fonte ou retenção dos mesmos. Assim, a extensão dos processos de contaminação pode ser, em grande parte, controlada por este sistema, quer no que diz respeito à mobilização dos metais/metaloídes para as águas ou para as plantas. Vários fatores determinam a mobilização dos metais/metaloídes nos solos tais como o pH, o Eh, a composição mineralógica, assim como as próprias características físico-mecânicas. Por conseguinte, o grau de contaminação dos solos não se deve em exclusivo ao valor da concentração de níveis anómalos de determinado elemento contaminante, mas também à forma como os elementos nele se encontram (mais móveis e biodisponíveis ou mais imóveis).



## Capítulo 4

---

### Materiais e Métodos





## 4.1. – Organização do Trabalho

A investigação desenvolvida no âmbito deste trabalho seguiu quatro diferentes etapas. A primeira etapa consistiu no trabalho de pesquisa, a segunda no trabalho de campo, a terceira no trabalho de laboratório e, por fim, a última fase foi dedicada ao tratamento e interpretação dos resultados obtidos.

No trabalho de pesquisa foram executadas as seguintes tarefas:

- Recolha de informação sobre a área em estudo e sobre a temática científica do trabalho – estado da arte;
- Definição da malha de amostragem;
- Determinação do tipo e quantidade de amostras a serem recolhidas;
- Definição das campanhas de amostragem;
- Definição do tipo de análises a efetuar para os diferentes tipos de amostras.

O trabalho de campo consistiu no seguinte:

- Identificação das amostras e dos locais de recolha por meio de coordenadas GPS;
- Breve descrição dos locais de recolha das amostras;
- Recolha dos diferentes tipos de amostras;
- Determinação de parâmetros físico-químicos das águas superficiais;
- Armazenamento e acondicionamento adequado de cada tipo de amostra durante o transporte até ao laboratório.

Na etapa de trabalho de laboratório foram realizadas as seguintes tarefas:

- Preparação/tratamento das diferentes amostras;
- Análise das amostras de acordo com as técnicas apropriadas às informações que se pretendiam e ao tipo de amostra.

A última fase, dedicada ao tratamento e interpretação dos resultados obtidos, consistiu em:

- Organização e tratamento estatísticos dos dados obtidos;
- Comparação dos resultados obtidos com valores normalizados, valores da legislação ou de trabalhos científicos da especialidade;
- Interpretação dos resultados;
- Traçado de mapas da distribuição espacial dos principais contaminantes;
- Avaliação do estado de contaminação associada à antiga área mineira de Rio de Frades – Arouca;
- Redação da dissertação de mestrado.

## 4.2. – Amostragem

Entende-se por amostragem como sendo o processo de recolha de uma parte, geralmente pequena, de um dado meio amostral, tendo por objetivo a representatividade de um determinado local e permitindo estimar as suas características com a maior precisão possível.

Neste trabalho foram recolhidas amostras de solos e plantas em lados opostos do rio de Frades, com o objetivo de inferir se existiam graus de contaminação diferentes entre ambas as margens. No caso das plantas foi selecionada para recolha apenas a espécie *Erica umbellata* [Figura 4.2.1.] visto que era uma das espécies mais representativas da vegetação da área. Das plantas apenas foram colhidas as folhas, sendo cada amostra composta por vários espécimes (dez a vinte) ocorrentes numa área com cerca de 1 m<sup>2</sup>. As amostras de solo (cerca de 1 kg) foram colhidas na mesma área onde se colheram as plantas, após remoção da camada de restos vegetais da superfície, até uma profundidade de cerca de 20 cm. Estando estes solos sob influência dos sistemas radiculares das plantas podem ser considerados amostras da rizosfera.



Figura 4.2.1. – Espécie de planta *Erica umbellata*, e solo (rizosfera) amostrados.

Para além das amostras de solos e plantas, foram ainda recolhidas amostras de sedimentos (cerca de 1 kg) do Rio de Frades e medidos os parâmetros físico-químicos das águas (nos mesmos locais de colheita dos sedimentos) que, por apresentarem condutividade elétrica extremamente baixa, não indicavam qualquer tipo de contaminação nas épocas de amostragem, tendo sido decidido não se fazer a coleta de amostras de água.

A amostragem foi repartida em duas campanhas, sob condições climáticas similares, isto é, no período chuvoso embora durante um período de tempo seco e ameno, o que representará as condições mais favoráveis (maior diluição) do processo de contaminação.

A primeira campanha foi realizada junto das antigas infraestruturas mineiras, na margem direita do rio de Frades, no dia 14 de novembro de 2018, sem ocorrência de precipitação e temperaturas a variarem entre os 10°C e os 20°C. Nesta campanha foram amostrados nove locais, resultando num total de dezasseis amostras (duas relativas a sedimentos, sete de solos e sete de plantas) em que um dos locais é relativo à amostra de controlo, isto é, a amostra representativa do fundo geoquímico da região e fora da influência da mina.

A segunda campanha foi efetuada na margem esquerda do rio de Frades e oposta à área da primeira campanha, no dia 7 de fevereiro de 2019, igualmente sem precipitação e temperaturas a variarem entre 8°C e 15°C. Desta vez foram colhidas amostras de seis locais (seis amostras de solos e cinco amostras de plantas).

Na figura 4.2.2. encontram-se assinalados os locais de amostragem das duas campanhas executadas (os locais indicados a cor azul correspondem à primeira campanha enquanto que os pontos a cor de laranja representam a segunda campanha) e na tabela 4.2.1. e uma descrição mais pormenorizada do tipo de amostra e do local correspondente a essa colheita.

As amostras foram referenciadas de forma sequencial, sendo-lhes atribuído o número referente ao local onde foram amostradas, a sigla “**RF**” referindo-se à localidade de recolha (**R**io de **F**rades) e o acrónimo correspondente ao tipo de amostra, em que “sol” refere-se a solo, “sed” a sedimento e “pl” a planta.



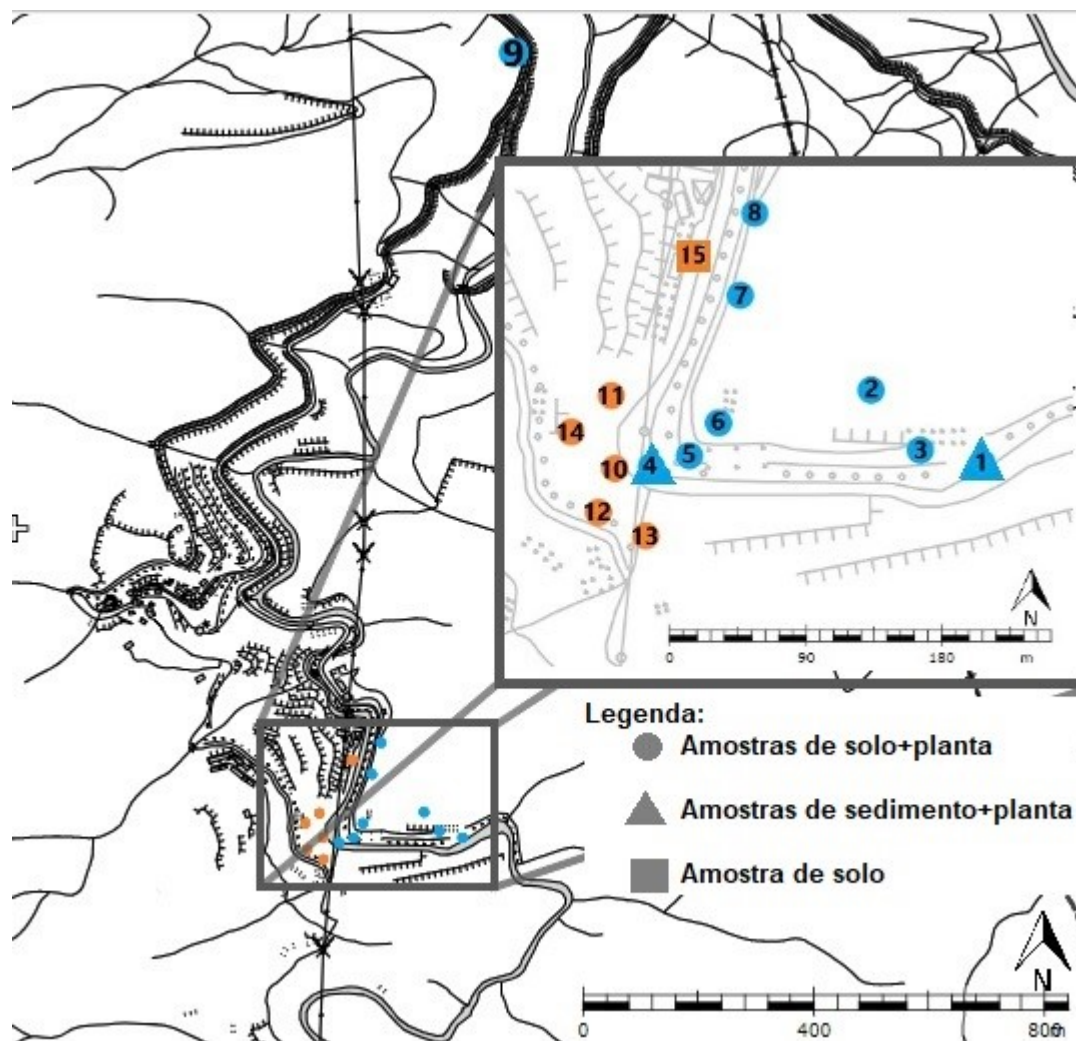


Figura 4.2.2. – Mapa com a localização dos pontos de amostragem na área mineira de Rio de Frades. A cor azul é referente aos locais amostrados na primeira campanha e a cor laranja a segunda campanha de amostragem.

Tabela 4.2.1. - Informação relativa aos locais de amostragem e tipo de amostras recolhidas nas duas campanhas (RF - Rio de Frades; sol – amostras de solos; sed – amostras de sedimentos; pl – amostra de planta):

Referência das amostras	Tipo de amostra	Identificação GE	Local	Coordenadas GPS	
RFsed1	Sedimento	1	Junto ao rio na margem direita	4525210 N	568503 E
RFsol2/RFpl2	Solo/Planta	2	A meio da escombreira na margem direita do rio	4525243 N	568398 E
RFsol3/RFpl3	Solo/Planta	3	Na base da escombreira do local 2, este solo está numa zona com bastante escorodite (alteração do arsénio)	4525218 N	568413 E
RFsed4	Sedimento	4	Segundo local junto ao rio	4525214 N	568284 E
RFsol5/RFpl5	Solo/Planta	5	Perto do local anterior, embora mais acima no caminho de volta ao caminho principal	4525212 N	568296 E
RFsol6/RFpl6	Solo/Planta	6	Caminho Principal	4525233 N	568316 E
RFsol7/RFpl7	Solo/Planta	7		4525318 N	568329 E
RFsol8/RFpl8	Solo/Planta	8		4525366 N	568346 E
RFsol9/RFpl9	Solo/Planta	9	AMOSTRA DE CONTROLO – Berma da estrada	4526532 N	568599 E
RFsol10/RFpl10	Solo/Planta	10	Na margem esquerda do rio de Frades, quase em frente ao local 4 da 1ª campanha. Existe uma galeria a 10m de distância na vertical	4525213 N	568218 E
RFsol11/RFpl11	Solo/Planta	11	Junto à entrada de uma galeria de exploração	4525235 N	568265 E
RFsol12/RFpl12	Solo/Planta	12	Local no seguimento da mesma encosta, embora haja uma pequena variação da sua cota	4525199 N	568263 E
RFsol13/RFpl13	Solo/Planta	13		4525186 N	568280 E
RFsol14/RFpl14	Planta	14		4525232 N	568251 E
RFsol15	Solo	15	Campo agrícola onde apenas se recolheu amostras de solo devido a este se encontrar limpo e preparado para cultivo	4525330 N	568314 E

## 4.3. - Preparação das amostras

Após a recolha das amostras é imprescindível a preparação das mesmas, com vista à sua preservação, aos tipos de componentes que se pretendem analisar e técnicas a usar para a respetiva análise. Três procedimentos são essenciais nesta fase: o tempo de preparação até à sua preservação e/ou análise, visto que dependendo do tipo de amostra e/ou daquilo que se pretende analisar há tempos máximos a respeitar, de modo a que não haja degradação da própria amostra ou de algum dos componentes a analisar; condições de limpeza do local e dos materiais, pois dependendo da amostra e da técnica que se vai utilizar há diferentes sensibilidades a contaminações extrínsecas à própria amostra, pelo que a limpeza do local de preparação e dos materiais usados é um aspeto de grande importância nesta fase, de modo a evitar resultados erróneos; por fim, o método escolhido e a sensibilidade do operador são essenciais para a obtenção de amostras representativas e adequadamente (física e quimicamente) preparadas para obtenção de bons e fidedignos resultados.

### 4.3.1. – Plantas

As amostras de plantas são as que carecem de uma preservação mais rápida para se evitar a sua decomposição. Portanto, uma vez no laboratório, as amostras de plantas foram lavadas em água corrente e seguidamente em água destilada, sendo colocadas logo de seguida numa estufa ventilada à temperatura máxima de 40°C para a sua secagem, durante um período mínimo de 48h. Após estarem totalmente secas [Figura 4.3.1. (a)], foram separadas as folhas dos respetivos caules [Figura 4.3.1. (b)], uma vez que apenas foi objeto de análise as folhas, tendo sido descartados os caules. As folhas das plantas foram depois moídas num moinho de café no sentido de homogeneizar a amostra para a análise química.

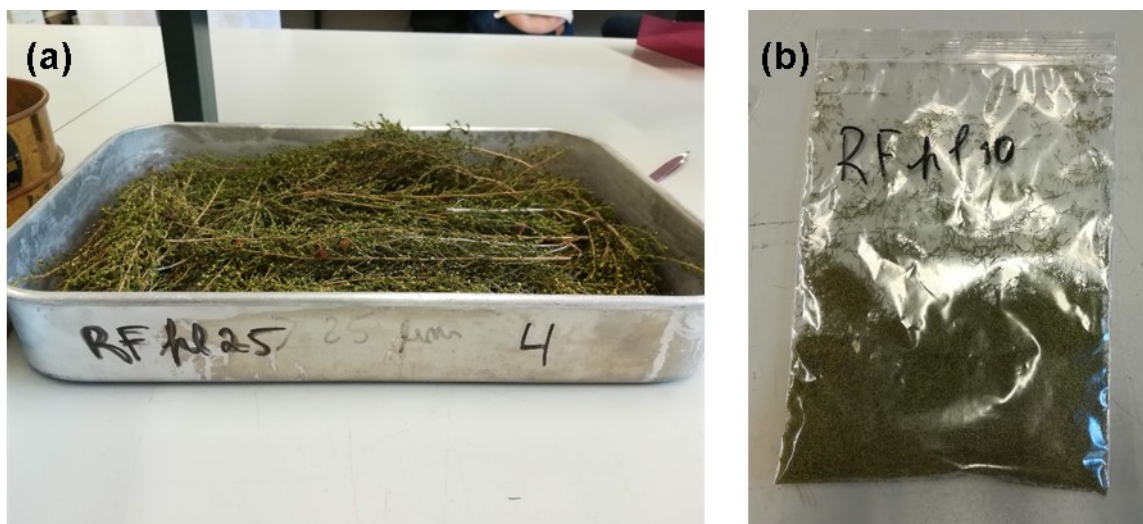


Figura 4.3.1. – Amostra das partes aéreas da planta *Erica umbellata*: (a) amostra da planta seca; (b) amostra das folhas após separação dos caules.

#### 4.3.2. – Solos e Sedimentos

As amostras de solos e sedimentos foram preparadas segundo os mesmos procedimentos, conforme a sequência de processos exemplificada no esquema da figura 4.3.2..

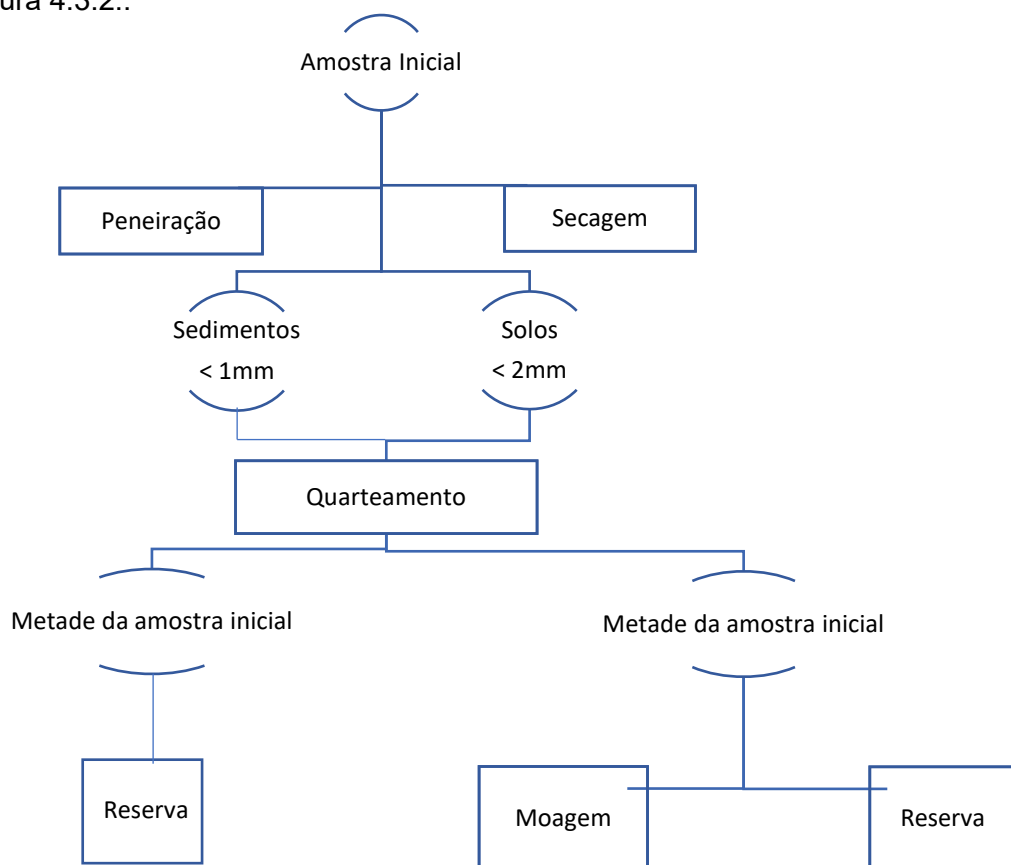


Tabela 4.3.2. – Organograma relativo aos procedimentos executados na fase de preparação das amostras de solo e de sedimento para análise.



Neste sentido, as amostras foram secas a uma temperatura de 40°C, tendo sido remexidas durante este processo de modo a não formarem agregados. Depois de secas, as amostras foram peneiradas a uma fração inferior a 2 mm e a 1 mm para os solos e sedimentos, respetivamente, com o auxílio do agitador mecânico durante 10 minutos [Figura 4.3.3.]. De seguida, procedeu-se ao quarteamento de cada uma das amostras para a obtenção de uma subamostra (cerca de 200 g) representativa da amostra inicial, tendo sido a restante armazenada. Cada uma das subamostras obtidas foi sujeita a moagem, recorrendo a um moinho de argolas de aço [Figura 4.3.4.]. Após a moagem, as amostras foram colocadas em sacos selados, com a devida identificação, de modo a evitar contaminações. Ao longo de todos estes procedimentos, foi fundamental uma boa limpeza do material utilizado para que não exista contaminação entre amostras.



Figura 4.3.3. – Agitador mecânico utilizado para a peneiração das amostras de solos e sedimentos, em que foram utilizados crivos de 2mm e de 1mm, respetivamente.

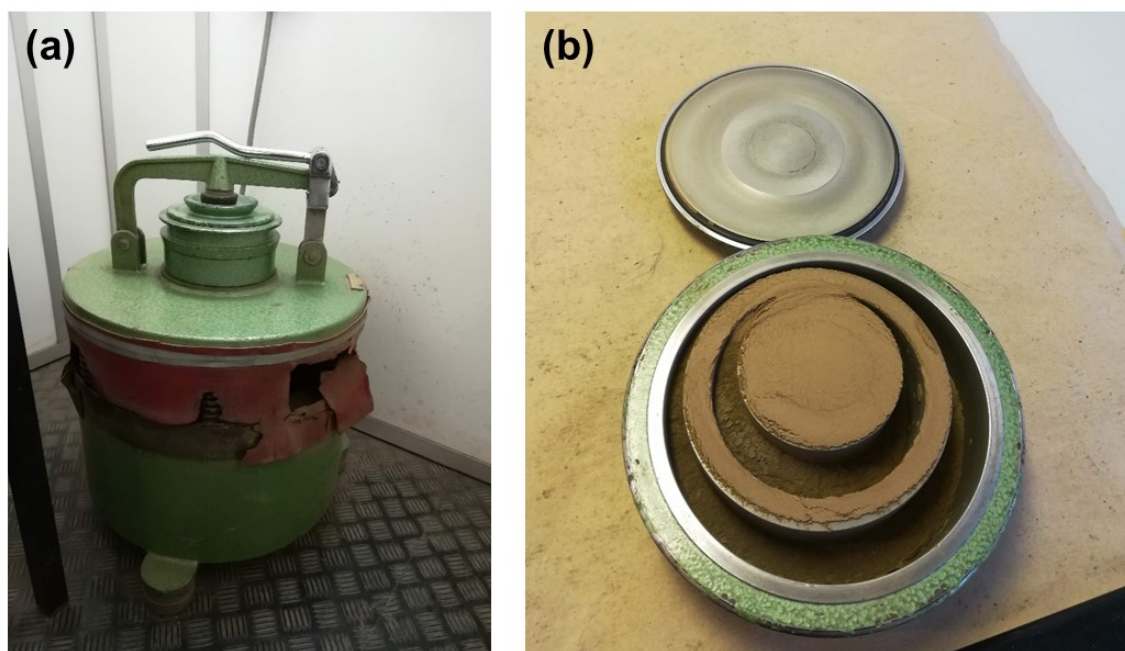


Figura 4.3.4. – (a) Moinho de argolas de aço utilizado para a moagem das amostras de solo e sedimentos; (b) Amostra de solo após moagem.

## 4.4. - Análise das amostras

### 4.4.1. - Determinação dos parâmetros físico-químicos

#### 4.4.1.1. – Solos e Sedimentos

Os parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de solos e sedimentos foram o pH, a condutividade elétrica e o teor em matéria orgânica (MO).

O pH foi determinado através da dispersão da amostra de solo/sedimento numa solução de cloreto de cálcio (0,01 M  $\text{CaCl}_2$ ) numa proporção de 1<sub>solo/sed</sub>:5<sub>solução</sub>, de acordo com a norma ISO 10390:1994. Para tal, foi pesada uma massa de 5 g de cada amostra (não moída) para *falcons* de 50 ml e adicionados 25 ml da solução de cloreto de cálcio. Após um período de agitação de 10 minutos num agitador mecânico rotativo [Figura 4.4.1.], seguido de 24 horas de repouso, foram medidos os valores de pH com um medidor da *Hanna Instruments*, modelo HI 9025.



Figura 4.4.1. – Agitador mecânico rotativo.

A condutividade elétrica foi determinada através da dispersão da amostra de solo/sedimento em água destilada numa proporção de 1<sub>solo/sed</sub>:2<sub>água</sub>, ou seja, foi pesada uma massa de 10 g de cada amostra e adicionados 20 ml de água destilada. A mistura foi depois agitada durante 2 horas e, após um curto período de repouso, foram medidos os valores de condutividade elétrica com recurso a um condutímetro, *Cole-Parmer* (Modelo 1481-50).

O teor em matéria orgânica (MO) das amostras de solos/sedimentos foi obtido por gravimetria, através de um método semi-quantitativo por perda ao rubro adaptado de Schumacher (2002). Assim, cerca de 7 a 8 g de cada amostra foram colocadas numa estufa a 105°C para remover a humidade, durante 24 horas. Após secagem, foi

determinada a massa rigorosa da amostra e, seguidamente, colocadas numa mufla a uma temperatura de 430°C durante 16 horas, de modo a incinerar a matéria orgânica contida nas amostras. Após arrefecimento no exsiccador, foram novamente pesadas e determinado o teor (em percentagem) da matéria orgânica (MO) segundo a fórmula:

$$\%MO = \left( \frac{\text{massa amostra seca } (105^{\circ}\text{C}) - \text{massa amostra cinza } (430^{\circ}\text{C})}{\text{massa amostra seca } (105^{\circ}\text{C})} \right) \times 100$$

## 4.4.2. - Análises químicas

### 4.4.2.1. - Plantas

A determinação da concentração dos elementos maiores e dos elementos traço nas plantas foi efetuada por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Neste sentido, cerca de 1 g de cada amostra de planta moída foi digerida numa mistura aquecida de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3$  até à completa dissolução da fração sólida vegetal [Figura 4.4.2.]. Depois de evaporada a solução numa placa de aquecimento (a 40°C), o resíduo foi retomado com água acidulada com  $\text{HNO}_3$  a 10% e analisado por ICP-MS no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro com recurso a um equipamento da marca *Agilent Technologies 7700 Series* [Figura 4.4.3.].

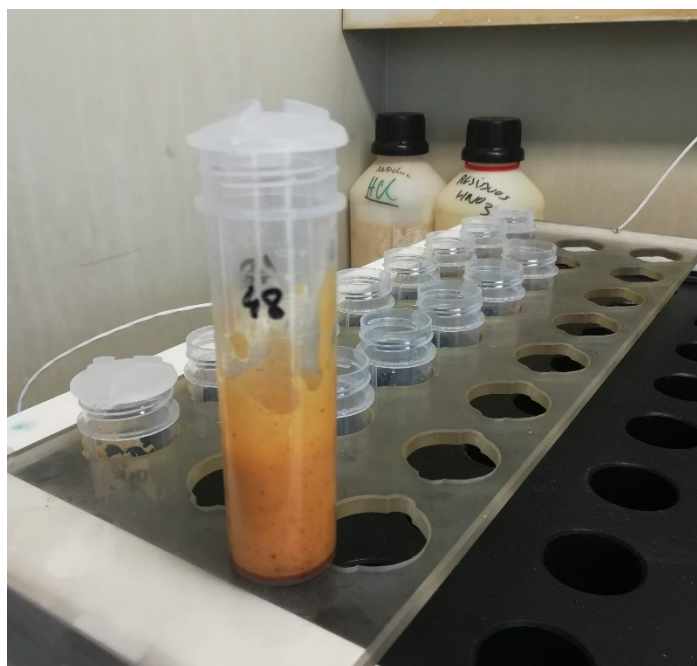


Figura 4.4.2. – Digestão das amostras de plantas numa mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3$  aquecida numa placa de aquecimento.



Figura 4.4.3. – ICP-MS onde se procedeu à análise química das amostras de solo, sedimentos e de plantas.

#### 4.4.2.2. - Solos e Sedimentos

A determinação da concentração dos elementos maiores e dos elementos traço nos solos e sedimentos foi igualmente efetuada por ICP-MS, utilizando o mesmo equipamento anteriormente referido [Figura .4.4.3.].

Dado o estado sólido das amostras, estas tiveram de ser previamente digeridas de modo a passarem em solução os elementos químicos. Para tal, e de acordo com o método 3051A (EPA, 2007), aproximadamente 0,25 g de cada amostra foi pesada para *teflons* e adicionados 4,5 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 1,5 ml de ácido clorídrico (HCl). As misturas foram depois deixadas a repousar durante 24 h, período após o qual foram colocadas num micro-ondas para promover a dissolução da fração sólida [Figura 4.4.4.]. Após este procedimento as soluções obtidas foram evaporadas numa placa de aquecimento a 40 °C e depois foi retomado o resíduo com água acídula com  $\text{HNO}_3$  a 10%. As soluções foram depois analisadas por ICP-MS.





Figura 4.4.4. – Teflons com amostras de solos colocados num micro-ondas para dissolução da fração sólida.

#### 4.4.3. - Biodisponibilidade

A determinação da biodisponibilidade dos metais/metaloídes nos solos foi avaliada através da extração com uma solução de cloreto de cálcio hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) com uma concentração de 0,01 M, numa proporção 1:10 (massa de solo: volume de solução), segundo o método descrito por Houba (2000).

Para tal, pesou-se 10 g de cada amostra de solo seco e, de seguida, adicionou-se 100 ml da solução de cloreto de cálcio em matrizes de 250 ml. Esta mistura foi agitada a ritmo constante durante 2h num agitador mecânico horizontal. De seguida verteu-se 50 ml da mistura para *falcons* com essa mesma capacidade e efetuou-se a centrifugação durante 10 min a 3500 rpm numa centrifugadora (*ThermoScientific*, modelo *Megafuge16*). Por fim, retirou-se uma porção do sobrenadante, acidificou-se com água ultrapura acidulada ( $\text{HNO}_3$  a 10%) e analisou-se por ICP-MS.



## Capítulo 5

---

# Apresentação e discussão dos resultados





## 5.1. – Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de todas as análises e ensaios a que as amostras foram submetidas. Primeiramente, são apresentados e interpretados os resultados relativos aos parâmetros físico-químicos dos solos e sedimentos (pH, condutividade elétrica e matéria orgânica), conjuntamente com as respetivas classificações existentes na bibliografia. Seguidamente, procede-se à apresentação e interpretação dos resultados da análise química dos mesmos, da biodisponibilidade e dos teores nas plantas.

### 5.1.1. - Parâmetros Físico-Químicos

A presença e o teor de EPT no solo não determinam por si só que os organismos vivos sejam afetados, é necessário que haja um conjunto de condições para que estes possam provocar benefícios ou malefícios. Uma das circunstâncias essenciais é a sua mobilidade, de modo ao elemento poder ser transportado e incorporado, porém esta conjuntura é condicionada por algumas características do solo, tais como pH, potencial redox, teor de matéria orgânica e minerais de argila (ROSS, 1994).

Os parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de solos e sedimentos foram o pH, a condutividade elétrica (CE) e a matéria orgânica (MO), os quais fornecem informações relevantes e indiretas acerca de potenciais casos de contaminação e de mobilização dos elementos nestes meios. O pH dá indicação sobre a acidez ou alcalinidade, o que tem forte influência na mobilização dos metais/metaloídes. Por outro lado, a CE dá indicação da capacidade e quantidade relativa de iões que são mobilizados a partir das frações de troca e das fases facilmente solubilizáveis, dependendo de um conjunto de condições estáticas e dinâmicas, tais como a resistividade do solo, a salinidade, mineralogia, teor em argila e temperatura (JHONSON *et al.*, 2003). A MO, amplamente distribuída pela crosta terrestre, ocorrendo em praticamente todos os ambientes aquáticos e terrestres (SCHNITZER, 1978), é um dos mais importantes agentes de sequestração dos metais/metaloídes nos solos e sedimentos.

Os dados dos parâmetros físico-químicos para as amostras de solos e sedimentos encontram-se listados na tabela 5.1.1, onde são também apresentados alguns dados de estatística univariada.

Tabela 5.1.1. – Valores dos parâmetros físico-químicos das amostras de solos e sedimentos (RFsol – amostras de solos; RFsed – amostras de sedimentos; assinalado a cor cinzenta encontram-se os valores para a amostras representativa do fundo geoquímico local).

Referência da amostra	pH	Condutividade Elétrica	Teor em Matéria Orgânica
	adimensional	μS/cm	g/kg
<b>RFsol2</b>	4,07	72,10	93,00
<b>RFsol3</b>	4,80	59,00	68,00
<b>RFsol5</b>	4,30	52,70	76,00
<b>RFsol6</b>	4,66	42,00	79,00
<b>RFsol7</b>	4,49	33,90	74,00
<b>RFsol8</b>	4,30	53,90	76,00
<b>RFsol9</b>	<b>4,38</b>	<b>38,80</b>	<b>109,00</b>
<b>RFsol10</b>	4,08	105,10	252,00
<b>RFsol11</b>	3,72	48,30	52,00
<b>RFsol12</b>	3,38	101,40	33,00
<b>RFsol13</b>	3,56	84,80	44,00
<b>RFsol14</b>	3,55	66,12	53,00
<b>RFsol15</b>	5,58	126,60	117,00
<b>RFsed1</b>	4,90	46,20	31,00
<b>RFsed4</b>	4,69	45,00	19,00
<b>Estatística univariada (sem valor de fundo geoquímico)</b>			
<b>Valor mínimo</b>	3,38	33,90	19,00
<b>Valor máximo</b>	5,58	126,60	252,00
<b>Média</b>	4,29	66,97	76,00
<b>Mediana</b>	4,30	56,45	71,00
<b>Desvio padrão</b>	0,60	26,67	55,00

Conforme se pode verificar, os valores de pH das amostras de solos e sedimentos variam entre 3,38 e 5,58, remetendo-nos para o intervalo de classificação entre o medianamente a extremamente ácido [Tabela 5.1.2]. As amostras que se encontram na margem esquerda do rio de Frades possuem todas, à exceção da amostra RFsol15, valores na gama de solos extremamente ácidos, enquanto as amostras recolhidas na margem direita se classificam entre a gama de muito fortemente a extremamente ácidos [Tabelas 5.1.1 e 5.1.2]. Em qualquer dos casos, a elevada acidez das amostras indica, por um lado, o contributo da alteração de sulfuretos das escombreyas que diminuem o pH dos solos pela sua oxidação e, por outro lado, a vigência de condições favoráveis à mobilização dos EPT.

Tabela 5.1.2. - Classificação dos valores de pH (escala de Pratonlongo).

<b>Classificação</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>
Extremamente ácido	≤ 4,30
Muito fortemente ácido	4,40 – 5,00
Fortemente ácido	5,10 – 5,50
Medianamente ácido	5,60 – 6,00
Levemente ácido	6,10 – 6,50
Neutro	6,60 – 7,30
Levemente alcalino	7,40 – 7,80
Medianamente alcalino	7,90 – 8,40
Fortemente alcalino	8,50 – 9,00
Muito fortemente alcalino	≥ 9,10

Relativamente à CE, constata-se que o valor mais elevado pertence à amostra RFsol15, a qual possui 127,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e o mais baixo à amostra RFsol7 com 34,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [Tabela 5.1.1]. Com exceção das amostras RFsol10, RFsol12 e RFsol15, que apresentam valores ligeiramente acima de 100,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , todas as restantes amostras têm CE consideradas no intervalo de valores típicos para esta tipologia de amostras, ou seja, entre 25,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 100,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (WALKER *et al.*, 1973). Contrariamente ao que seria expectável, dado o baixo pH das amostras, os valores da CE não são elevados, o que pode indicar a lixiviação dos metais/metaloídes a partir da camada superficial para horizontes inferiores do solo, ou mesmo para as águas subterrâneas.

A MO das amostras de solos e sedimentos tem um teor máximo de 252,00 g/kg (RFsol10) e um valor mínimo de 19,00 g/kg (RFsed4) [Tabela 5.1.1]. De facto, os menores valores foram determinados para as amostras de sedimentos, o que está relacionado com a baixa coluna de água e relativa turbulência da corrente. Conforme se pode verificar pela análise da tabela 5.1.3, os teores de MO das amostras variam entre baixo a muito alto. A amostra RFsed4 tem um teor de MO considerado baixo, as amostras RFsed1 e RFsol12 inserem-se na gama de classificação média, na categoria de altos teores de MO estão incluídas as amostras RFsol11, RFsol13 e RFsol14, enquanto as restantes enquadram-se na categoria de muito alto teor de MO (VARENNES, 2006). Portanto, os teores de MO são bastante variáveis, mas globalmente altos, o que se pode dever a um eventual reequilíbrio natural, onde o crescimento de plantas e a deposição dos restos vegetais, associado à não remobilização dos solos, tem contribuído para o restabelecimento da MO nestes solos afetados pela deposição de escombreyras mineiras, tipicamente com baixos índices de MO.

Tabela 5.1.3 – Classificação dos valores de matéria orgânica para as amostras de solos (VARENNES, 2006).

<b>Classificação</b>	<b>Teor em matéria orgânica (g/kg)</b>
Muito baixo	$\leq 10,00$
Baixo	11,00 – 20,00
Médio	21,00 – 40,00
Alto	41,00 – 60,00
Muito alto	$\geq 60,00$

### 5.1.2. – Distribuição dos teores de EPT nos solos

Na tabela 5.1.4 são apresentados os teores dos principais EPT determinados nas amostras de solos, os quais foram selecionados de acordo com a sua associação ao contexto mineralógico da área e pela sua toxicidade para os organismos vivos. Estão ainda presentes os valores de concentrações típicas para solos não afetados por processos de contaminação (REIMANN & CARITAT, 1998; KABATA-PENDIAS, 2011) e os limites admissíveis para solos, segundo as normas de Ontário. No primeiro caso, são destacados os valores de referência mundial indicados nos dois trabalhos ( $M_{CEE}$  e  $M_{TESP}$ , respetivamente). Relativamente às normas de Ontário, é indicado o valor para solos de acordo com a sua utilização para fins agrícolas ou particular (NOsol). Os teores para todos os elementos analisados podem ser consultados no Anexo I, enquanto que na tabela 5.1.4 são realçados os teores dos elementos que ultrapassam os valores de fundo geoquímico local (relativo à amostra RFsol 9 e RFpl9) nas respetivas amostras. As razões entre os teores totais nas amostras e os teores de fundo geoquímico da região (RFsol9 e RFpl9) são apresentados no Anexo I.

De notar que os teores determinados nas amostras de sedimentos estão apenas indicados no Anexo I e Anexo III, uma vez que estas amostras serviram apenas para averiguar se os efeitos erosivos sobre as escombreyas depositadas nos flancos do rio (zona muito declivosa) eram evidenciados nos sedimentos do rio. Como se pode verificar, de modo geral, os teores dos EPT nos sedimentos de linhas de águas são também elevados em comparação com os teores de fundo geoquímico local.

Relativamente às amostras de solos é possível verificar que cerca de 50% dos teores obtidos são superiores aos valores do fundo geoquímico e aproximadamente 55% dos teores das amostras são mais elevados do que os valores de referência indicados na bibliografia [Tabela 5.1.4]. De todos os elementos analisados o As, Ba, Ca, Cd, Cr, Mn, Mo, Na, P, Sb, Sn e W foram destacados por serem aqueles com enriquecimento relativamente aos valores do fundo geoquímico. No entanto, quando se faz a comparação com os valores de referência que constam na bibliografia indicada,

os elementos que ultrapassam, de modo mais marcado ou apenas ligeiramente, estes valores indicativos são o As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, W e Zn [Anexo I].

Partindo desta apreciação geral, merecem uma atenção particular e mais pormenorizada o arsénio e o tungsténio, por serem os elementos que ultrapassam em várias ordens de magnitude e em todas as amostras de solos os valores de fundo geoquímico e os valores de referência da literatura. Este enriquecimento anómalo nestes dois elementos deriva do contributo mineiro, visto que ambos se encontram associados à paragénese do local em estudo (FAVAS, 2008), sendo o W pela presença de volframite, principal minério explorado, e o As associado à arsenopirite.

Tabela 5.1.4 – Teores dos principais EPT nas amostras de solos e valores de referência [NOsol – limites máximos para solos agrícolas (Ontário guidelines); M<sub>CEE</sub> e M<sub>TESP</sub> – valores de referência mundiais para solos não contaminado (REIMANN & CARITAT, 1998; KABATA PENDIAS, 2011, respetivamente).

Elemento analisado	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Sn	W	Zn
Unidade de Medida	mg/kg												
Limite de Detecção	0,10	0,05	0,30	0,07	1,00	0,40	0,10	10,00	0,02	0,05	0,05	0,10	0,20
Método de análise	ICP-MS												
<b>RFsol2</b>	<b>1 586,56</b>	<b>0,61</b>	<b>100,63</b>	5,32	15 046,49	2,39	10,31	648,86	13,49	<b>1,19</b>	<b>3,36</b>	<b>280,88</b>	27,94
<b>RFsol3</b>	<b>1 269,24</b>	0,36	<b>219,06</b>	<b>55,90</b>	54 423,16	<b>4,79</b>	38,62	352,16	28,83	<b>1,19</b>	<b>4,50</b>	<b>248,85</b>	113,43
<b>RFsol5</b>	<b>5 347,58</b>	<b>1,72</b>	88,81	<b>65,34</b>	67 164,78	2,30	<b>63,65</b>	762,45	<b>69,33</b>	<b>3,04</b>	<b>6,21</b>	<b>763,86</b>	<b>233,95</b>
<b>RFsol6</b>	<b>1 828,85</b>	<b>0,55</b>	<b>104,60</b>	42,72	49 220,48	1,66	55,19	561,33	34,87	<b>1,22</b>	<b>5,11</b>	<b>801,96</b>	136,04
<b>RFsol7</b>	<b>669,13</b>	0,22	70,75	42,93	49 623,85	1,19	<b>69,51</b>	443,30	<b>60,74</b>	0,51	<b>2,31</b>	<b>22,11</b>	142,20
<b>RFsol8</b>	<b>895,30</b>	<b>0,77</b>	69,24	<b>58,51</b>	52 848,18	<b>4,04</b>	<b>93,09</b>	531,06	19,63	<b>1,71</b>	<b>4,48</b>	<b>37,27</b>	<b>223,91</b>
<b>RFsol10</b>	<b>908,20</b>	0,26	<b>251,36</b>	38,54	51 251,68	<b>7,30</b>	33,75	<b>1 026,60</b>	30,31	0,66	<b>2,41</b>	<b>47,08</b>	124,95
<b>RFsol11</b>	<b>4 779,75</b>	0,17	<b>182,27</b>	33,80	80 700,28	<b>6,05</b>	11,72	<b>1 551,36</b>	24,91	<b>2,40</b>	<b>2,98</b>	<b>195,60</b>	64,88
<b>RFsol12</b>	<b>1 608,48</b>	0,05	<b>146,94</b>	18,97	67 533,85	<b>4,66</b>	8,78	<b>990,89</b>	30,57	<b>1,33</b>	<b>2,22</b>	<b>158,45</b>	55,59
<b>RFsol13</b>	<b>6 043,83</b>	<b>0,77</b>	<b>211,26</b>	31,60	<b>94 713,92</b>	<b>6,52</b>	12,84	<b>1 396,16</b>	<b>52,83</b>	<b>2,83</b>	<b>4,50</b>	<b>1 712,27</b>	88,08
<b>RFsol14</b>	<b>3 585,84</b>	0,08	<b>115,47</b>	30,21	82 632,49	<b>3,91</b>	8,91	<b>1 109,37</b>	39,27	<b>2,03</b>	1,98	<b>216,75</b>	62,37
<b>RFsol15</b>	<b>2 134,44</b>	<b>2,28</b>	<b>199,51</b>	<b>70,99</b>	63 083,39	<b>4,89</b>	43,91	<b>2 338,24</b>	<b>87,73</b>	<b>1,50</b>	<b>13,38</b>	<b>459,19</b>	<b>375,12</b>
<b>AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)</b>	<b>42,23</b>	<b>0,39</b>	<b>95,94</b>	<b>50,88</b>	<b>81539,06</b>	<b>2,73</b>	<b>59,81</b>	<b>812,05</b>	<b>49,17</b>	<b>0,69</b>	<b>2,20</b>	<b>4,20</b>	<b>193,03</b>
Valores de referência de bibliografia (mg/kg)													
NOsol	11,00	1,00	67,00	62,00	-	2,00	37,00	-	45,00	1,00	-	-	290,00
M <sub>CEE</sub>	5,00	0,30	80,00	25,00	35000,00	1,20	20,00	750,00	17,00	0,50	4,00	1,50	70,00
M <sub>TESP</sub>	6,83	0,41	60,00	38,90	35000,00	1,10	29,00	-	27,00	0,67	2,50	1,70	70,00



A análise da distribuição espacial das concentrações de As e W nos solos da região do couro mineiro está representada nas figuras 5.1.1. e 5.1.2., respetivamente. Conforme é possível verificar, os teores mais elevados destes dois elementos encontram-se nas proximidades de antigas galerias mineiras, onde estão igualmente depositadas escombreiras dessas galerias, e nos locais a cota mais baixa, ou seja, mais próximo das margens do rio Frades. Este facto indica que o declive acentuado destas encostas onde estão depositados os rejeitos mineiros, favorece o seu transporte (na fase particulada e/ou dissolvida) para o rio.

De facto, os teores determinados nas amostras de sedimentos de linhas de água do rio Frades [Anexo I] evidenciam igualmente teores elevados nestes elementos, confirmando este compartimento como potencial coletor dos contaminantes mineiros. Contudo, genericamente, os teores nos sedimentos são inferiores aos dos solos colhidos nas proximidades destas amostras, o que estará relacionado com a dispersão provocada pelo rio para jusante. Este facto é evidenciado por comparação entre as duas amostras de sedimentos, sendo na amostra RFSed4 onde se verificam teores de magnitude muito superiores ao da amostra RFSed1, o que está relacionado com a menor hidrodinâmica do local da amostra RFSed4 (junto à curva do rio) onde estão mais favorecidos os processos deposicionais.



Figura 5.1.1. – Distribuição espacial das concentrações de arsénio nas amostras de solos do couro mineiro de Rio de Frades.



Figura 5.1.2. - Distribuição espacial das concentrações de tungsténio nas amostras de solos do couro mineiro de Rio de Frades.

Dado que os diferentes elementos apresentam mobilidades distintas e, portanto, não são apenas os fatores de natureza físico-mecânica e da geomorfologia que determinam as concentrações dos diferentes elementos, foi feita uma distribuição percentual dos elementos em maiores concentrações (As, Cr, P, Mn e W) em cada local de amostragem para perceber se existia alguma uniformidade na sua distribuição espacial [Figura 5.1.3]. Para além disso, dois dos elementos selecionados (As e W) são representativos da mineralização, enquanto o Cr não está associado a este tipo de mineralização. Por outro lado, o Mn e o P podem estar associados, em parte à mineralização, mas são também fortes representativos do contributo geogénico encaixante, em particular o P que é um elemento maior nos solos.

De acordo com estes dados é possível observar que, em termos de distribuição percentual, o As é o elemento dominante nos locais de amostragem, em comparação com os demais elementos, mesmo nas áreas mais afastadas das fontes principais de contaminação, o que reflete a sua relativa mobilidade no ambiente supergénico (PLANT *et al.*, 2001). Por outro lado, o W, tem uma abundância relativa maior nas proximidades das antigas instalações mineiras e das escombreiras aí localizadas, refletindo a sua menor mobilidade química e até mecânica, dada a sua elevada densidade.

O P e o Mn tendem a apresentar um aumento percentual relativo nas zonas mais afastadas das antigas instalações, o que expressa um maior contributo geogénico, ou seja, das rochas encaixantes.

Menos marcada, em termos de atribuição a uma fonte, é a distribuição do Cr que parece mais condicionada pelos aumentos e decréscimos relativos dos elementos anteriormente mencionados.



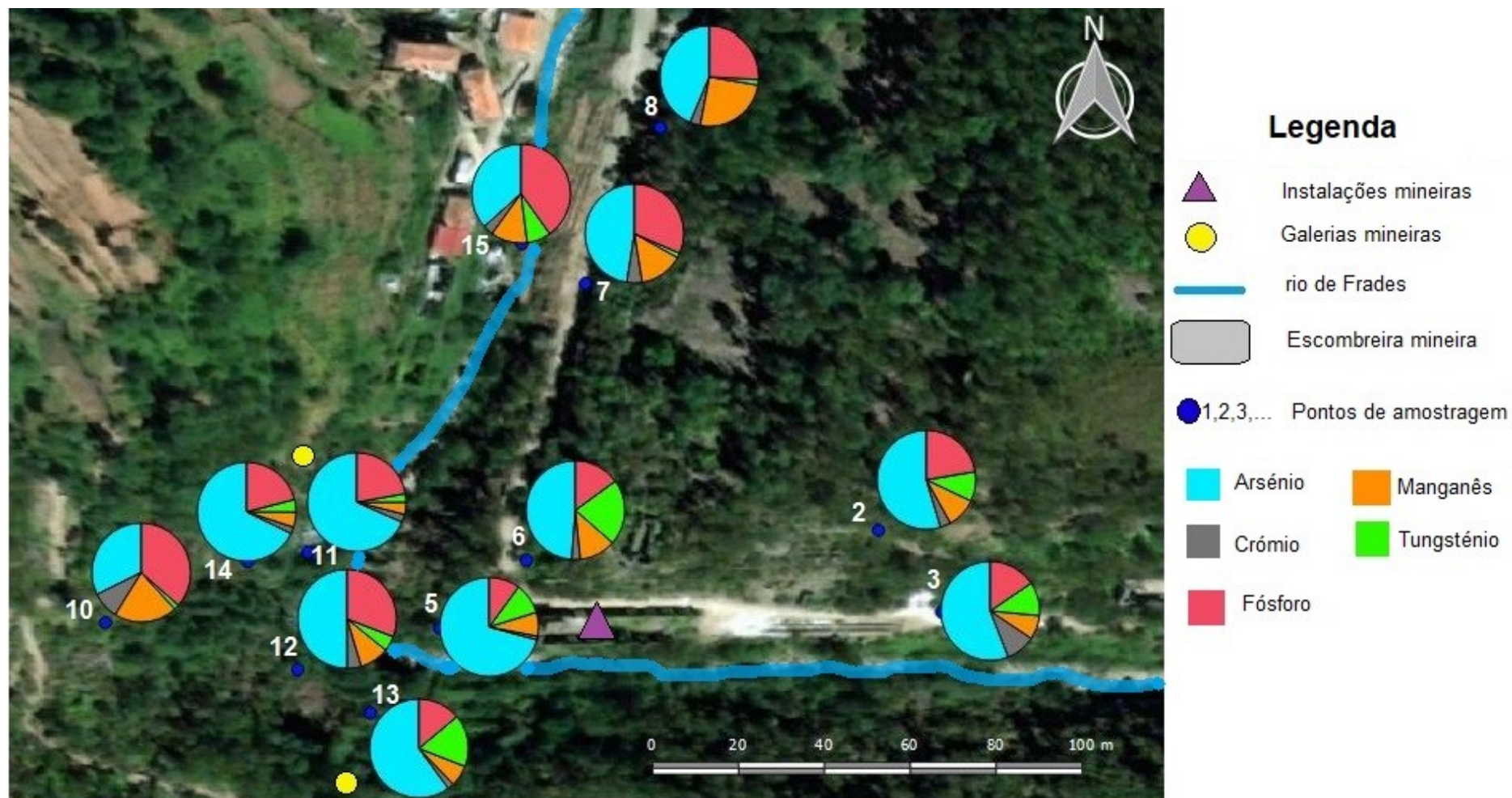


Figura 5.1.3. - Distribuição percentual relativa dos teores de As, Cr, Mn, P e W nas amostras de solos do couto mineiro de Rio de Frades.

### 5.1.3. – Biodisponibilidade dos EPT nos solos

Os teores dos elementos químicos extraídos da fração biodisponível dos solos são apresentados na tabela 5.1.5 (os valores dos restantes elementos são apresentados no Anexo II e os respetivos gráficos no Anexo V). Pela análise dos dados, verifica-se que, em geral, os teores dos EPT presentes numa fase biodisponível são baixos e, no caso do Mo, Pb, Sb, Sn, U e W, os valores estão mesmo abaixo dos limites de deteção do equipamento [Tabela 5.1.5; Anexo II]. Por outro lado, o Mn é o elemento que está presente em maior concentração nesta fração, indicando uma forte mobilidade e disponibilidade para ser absorvido pelas plantas. Note-se, ainda, que no caso de Fe existem amostras cujo teor determinado na fração biodisponível é até superior aos valores de fundo geoquímico local.

Através do cálculo das razões entre os teores totais e as concentrações determinadas na fração biodisponível, verifica-se que não há uma correlação clara entre os teores totais e a sua biodisponibilidade [Anexo II]. A título de exemplo pode ser enunciado o caso particular para o arsénio da amostra RFsol13, que apresenta o teor mais elevado em arsénio, de 6044,00 mg/kg, enquanto a concentração na fração biodisponível desta amostra encontra-se abaixo do limite de deteção (<0,10 mg/kg). Por outro lado, na amostra RFsol10 que, apesar de apresentar um dos teores mais baixos neste elemento químico (908,00 mg/kg), tem valores mais altos de biodisponibilidade. Este facto, evidencia que no primeiro caso o As estará ainda muito ligado às fases primárias cristalinas (arsenopirite), enquanto no segundo caso haverá uma maior percentagem de arsénio em fases de troca resultante da alteração e libertação do As das fases primárias. Para além disso, deve-se ter em atenção que no caso da amostra RFsol13 é uma das amostras com valor de pH mais baixo [Tabela 5.1.1], pelo que os baixos valores de pH facilitam a mobilização/lixiviação dos metais/metaloídes a partir das fases de troca para as camadas de solo mais profundas ou para as águas e plantas.

Tabela 5.1.5. – Teores dos elementos químicos mais relevantes extraídos da fração biodisponível dos solos.

Elemento analisado	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Sn	W	Zn
Unidade de Medida	mg/kg													
Limite de Detecção	0,10	0,02	0,02	0,03	0,40	0,05	0,07	0,01	1,40	0,04	0,05	0,05	0,05	0,10
Método de análise	ICP-MS													
RFsol2	<0,10	<0,02	<0,02	0,23	2,50	5,32	<0,07	0,28	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	1,48
RFsol3	<0,10	<0,02	0,04	0,04	1,80	1,45	<0,07	0,03	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,12
RFsol5	1,60	0,12	<0,02	0,11	2,44	5,71	<0,07	0,34	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	3,69
RFsol6	0,33	0,02	<0,02	0,07	1,25	3,53	<0,07	0,12	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,59
RFsol7	<0,10	<0,02	<0,02	0,05	0,86	2,51	<0,07	0,06	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,13
RFsol8	<0,10	0,10	<0,02	0,07	<0,40	17,83	<0,07	1,44	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	4,31
RFsol10	0,59	0,04	<0,02	0,06	1,53	41,34	<0,07	0,61	7,73	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	4,91
RFsol11	0,85	<0,02	<0,02	0,17	10,25	6,92	<0,07	0,26	< 1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,81
RFsol12	<0,10	<0,02	<0,02	0,31	10,46	3,94	<0,07	0,21	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,32
RFsol13	<0,10	<0,02	0,56	0,24	18,69	2,17	<0,07	0,14	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,63
RFsol14	<0,10	<0,02	<0,02	0,39	13,35	1,93	<0,07	0,28	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,93
RFsol15	1,29	0,03	<0,02	0,08	<0,40	3,55	<0,07	0,09	2,93	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	2,26
AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	<0,10	<0,02	<0,02	0,04	2,46	1,79	<0,07	0,04	<1,40	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05	0,11

### 5.1.3. – Concentrações dos EPT nas plantas

Com o objetivo de se perceber até que ponto as plantas típicas da vegetação nativa da área podem estar adaptadas a sobreviver nestes ambientes mais inóspitos e contribuir para a atenuação natural dos teores elevados dos EPT nos solos da região, foram determinadas as concentrações destes elementos nas folhas da espécie *Erica umbellata* [Tabela 5.1.6; Anexo I e Anexo IV]. Apesar dos sistemas radiculares poderem atuar como estabilizadores dos EPT ao nível da interação com rizosfera, os valores da biodisponibilidade dos EPT nos solos mostrou ser baixo. Por conseguinte, interessou, neste caso, perceber quais destes elementos têm mais potencial para serem absorvidos e translocados para as partes aéreas, uma vez que neste caso os efeitos de reciclagem dos EPT são mais marcados pela morte e decomposição das folhas, ou seja, o retorno dos EPT ao solo. É, contudo, de referir que a decomposição das folhas acarreta um aumento da MO no solo com grande capacidade de sequestração dos EPT. A planta em causa é de folha perene, pelo que o retorno para o solo é menos incisivo do que em espécies de folha caduca.

De acordo com os dados das concentrações nas folhas da planta dados [Tabela 5.1.6], verifica-se que, de modo geral, os teores são baixos, sendo para o Mn e o As (pontualmente para o Cr) que foram determinadas as concentrações mais elevadas.

Apesar de nem sempre ser possível estabelecer uma correlação positiva entre os resultados da biodisponibilidade e os teores dos elementos químicos nas amostras de plantas, tendencialmente os EPT com concentrações maiores nas plantas estão também em concentrações elevadas no solo.

Através do cálculo do fator de bioacumulação [Tabela 5.1.7], isto é, a razão entre a concentração de cada EPT nas folhas e a respetiva concentração na fração biodisponível do solo (STOLTZ & GREGER, 2002), verifica-se que esta planta apresenta uma capacidade de bioacumulação expressiva para vários elementos (As, Cr, Cu, Fe, Mn, e Ni), com particular destaque para o As, Cr e Mn.



Tabela 5.1.6 – Concentrações dos EPT mais relevantes concentrações nas folhas da espécie Erica umbellata.

Elemento analisado	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Sn	W	Zn
Unidade de Medida	mg/kg													
Limite de Detecção	0,10	0,05	0,30	0,07	1,00	1,00	0,04	0,10	10,00	0,02	0,05	0,05	0,10	0,20
Método de análise	ICP-MS													
RFpl2	6,33	<0,05	0,80	3,15	76,67	295,60	<0,04	5,33	654,09	0,36	<0,05	0,22	0,67	28,60
RFpl3	184,76	<0,05	0,66	4,05	322,02	168,48	<0,04	6,84	655,21	0,82	0,11	0,19	1,49	16,07
RFpl5	2,55	<0,05	0,50	4,62	56,05	138,31	<0,04	2,47	619,92	0,05	<0,05	0,12	0,47	18,46
RFpl6	4,47	<0,05	0,57	4,15	56,88	362,88	<0,04	3,93	737,33	0,13	<0,05	0,09	0,55	11,46
RFpl7	3,22	<0,05	0,51	4,34	93,25	244,37	<0,04	5,16	606,77	0,27	0,08	0,15	0,63	11,78
RFpl8	2,89	<0,05	0,72	2,98	68,74	309,94	<0,04	8,94	466,34	0,18	<0,05	0,10	0,38	17,74
RFpl10	0,66	<0,05	0,56	15,87	68,69	348,05	<0,04	4,74	611,45	1,22	<0,05	0,16	0,34	25,79
RFpl11	1,03	<0,05	58,29	13,66	79,68	279,82	<0,04	4,80	723,46	1,00	<0,05	0,23	0,29	16,10
RFpl12	2,58	<0,05	38,70	9,86	159,87	583,49	<0,04	9,82	830,06	0,56	<0,05	0,17	0,27	19,35
RFpl13	3,07	<0,05	0,60	12,66	134,64	406,09	<0,04	5,28	735,46	0,89	<0,05	0,30	0,30	17,42
RFpl14	0,66	<0,05	0,46	7,36	56,78	230,23	<0,04	3,54	540,44	0,86	<0,05	0,19	0,16	12,05
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	1,33	<0,05	1,64	3,03	150,30	75,69	<0,04	1,19	535,62	0,19	<0,05	0,19	0,28	15,56

Tabela 5.1.7. – Bioacumulação nas amostras de plantas para os EPT mais destacados.

Elemento analisado	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Sn	W	Zn
Unidade de Medida	mg/kg													
Limite de Detecção	0,10	0,05	0,30	0,07	1,00	1,00	0,04	0,10	10,00	0,02	0,05	0,05	0,10	0,20
Método de análise	ICP-MS													
RFpl2	<0,10	<0,05	<0,30	13,70	30,67	55,56	<0,04	19,02	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	19,33
RFpl3	<0,10	<0,05	16,40	101,35	178,90	116,19	<0,04	227,99	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	133,91
RFpl5	1,59	<0,05	<0,30	42,04	22,97	24,22	<0,04	7,27	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	5,00
RFpl6	13,55	<0,05	<0,30	59,34	45,50	102,80	<0,04	32,71	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	19,42
RFpl7	<0,10	<0,05	<0,30	86,84	108,43	97,36	<0,04	85,95	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	90,58
RFpl8	<0,10	<0,05	<0,30	42,54	<1,00	17,38	<0,04	6,21	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	4,12
RFpl10	1,12	<0,05	<0,30	264,49	44,89	8,42	<0,04	7,77	79,10	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	5,25
RFpl11	1,21	<0,05	<0,30	80,36	7,77	40,44	<0,04	18,48	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	19,88
RFpl12	<0,10	<0,05	<0,30	31,82	15,28	148,09	<0,04	46,77	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	60,45
RFpl13	<0,10	<0,05	1,06	52,75	7,20	187,14	<0,04	37,75	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	27,65
RFpl14	<0,10	<0,05	<0,30	18,86	4,25	119,29	<0,04	12,63	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	12,96
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	<0,10	<0,05	<0,30	75,75	61,10	42,28	<0,04	29,75	<10,00	<0,02	<0,05	<0,05	<0,10	141,45



## Capítulo 6

---

# Conclusões e Recomendações



## 6.1. – Considerações finais

A presente dissertação teve como principal objetivo caracterizar o estado ambiental na envolvente à área mineira de Rio de Frades através da caracterização geoquímica dos EPT nos solos e da região.

A região do couro mineiro de Rio de Frades é caracterizada como contendo solos com pH extremamente ácido, um teor alto em matéria orgânica, um valor médio referente à condutividade elétrica e com teores elevados em As, Cr, Mn, P e W. Relativamente aos solos, pode afirmar-se que o EPT em maiores concentrações é o arsénio seguido pelo fósforo, tungsténio, manganês e crómio, contudo conclui-se que todos os solos analisados se encontram contaminados nos elementos acima referidos. Apesar do fósforo e do manganês se encontrarem em maiores concentrações que o tungsténio e o crómio, respetivamente, estes não revelam quaisquer preocupações quanto à sua toxicidade, uma vez que o fósforo é tóxico apenas para a espécie humana e o manganês apenas é prejudicial para teores deficitários. De ressaltar que o tungsténio foi incluído nesta análise toxicológica qualitativa devido a não existir informação sobre o mesmo. Em relação às amostras de plantas, o elemento com maior teor é o fósforo seguido do manganês, arsénio, crómio e tungsténio. Dos elementos enunciados, apenas o arsénio, o crómio e o tungsténio são tidos em conta na análise toxicológica qualitativa, pelos mesmos motivos mencionados para os solos, neste caso em particular, de salientar que o crómio apenas apresenta perigosidade quando se encontra na forma  $\text{Cr}^{6+}$ .

Quanto aos ensaios de biodisponibilidade concluiu-se que não é possível estabelecer uma correlação entre os teores dos EPT no solo e a quantidade destes na fração biodisponível para interagir com os sistemas biológicos, ou mesmo até ser absorvido ou metabolizado pelos mesmos. Por outro lado, seria expectável que quanto maior fosse o teor biodisponível mais elevado seria o mesmo nas plantas. No entanto, tal não se sucede exceto para o Mn, podendo ser explicado por diversos fatores, tais como o tipo de planta e a capacidade de mobilização e translocação do elemento para e na planta, respetivamente.

Em suma, é possível afirmar que as regiões que se encontram mais contaminadas nos EPT referidos são concordantes com a localização das galerias mineiras, bem como das antigas instalações de processamento do minério e, de uma forma geral, há evidência de transporte na fase particulada ou lixiviação na fase solubilizada para as zonas de cota mais baixa, junto às margens do rio. Para além disso, os sedimentos de linha de água indicam que a contaminação atinge o rio.

## 6.2. Sugestões de Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- ✓ Realização de nova campanha em período seco;
- ✓ Amostragem de águas e sedimentos;
- ✓ Determinações mineralógicas e aplicação de métodos de extração seletiva para averiguar acerca das principais fases suporte dos principais EPT;
- ✓ Análise de outras plantas e de diferentes órgãos destas (nomeadamente raízes) para avaliar o potencial uso de algumas das plantas nativas da região como bio acumuladoras ou fito estabilizadoras dos EPT em maiores concentrações na região.





---

## Referências bibliográficas



- ADRIANO, D. C. (2001). *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals* (2<sup>a</sup>. ed.), Springer-Verlag.
- CANDEIAS, C.; MELO, R.; ÁVILA, P.; SILVA, E.; SALGUEIRO, A.; TEIXEIRA, J. (2013). *Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal)*.
- CARVALHO, J.M.F. (2009). *Recursos Minerais da Região de Lisboa e vale do Tejo (a Norte da AML)*. LGM & LNEG.
- CASTRO, L.R. (2016). *Trabalho realizado no âmbito da disciplina de Desenvolvimento Rural e das IX Jornadas das Grandes Problemáticas do Espaço Europeu*. Acedido em 24 de novembro de 2018, em: <http://pt-topographicmap.com/places/Rio-de-Frades-2128247/>.
- CORREIA, V.F.; FAVAS, P. J. C.; SÁ, A. (2012). *Impacto das drenagens ácidas das minas de Regoufe e Rio de Frades (Geoparque Arouca) na qualidade de água superficial*. Centro de Estudos Clássicos e Humanísticos da Universidade de Coimbra.
- COSTA, H. (2015). *Concentração de metais pesados nos solos utilizados para agricultura urbana na cidade de Lisboa*. Tese de Mestrado, Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.
- CRAVOTTA, C.A. (2008). *Dissolved metals and associated constituents in abandoned coalmine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: geochemical controls on constituent concentrations*. Appl Geochem 23(2):203–226.
- CSUROS, M.; CSUROS, C. (2000). *Environmental sampling and analysis for metals*. Lewis Publishers, USA, 372 p.
- DECRETO-LEI n.º 198-A/2001 de 6 de julho. Diário da República n.º 155/2001, 1º Suplemento, Série I-A. Ministério da Economia. Lisboa.
- DECRETO-LEI n.º 90/90 de 16 de março. Diário da República n.º 63/1990, Série I. Ministério da Indústria e Energia. Lisboa.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1996). *Minerais constituintes das rochas – Uma introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 561p.
- DÍEZ BALDA, M. A.; VEGAS, R.; GONZALEZ LODEIRO, F. (1990). *Central Iberian Zone: Structure*. In: Pré-Mesozoic Geology of Iberian Peninsula, Dallmeyer, R. D. and Martinez Garcia, E. (Eds). Springer Verlag, Berlín: 172-188.
- E.D.M. (2011). *A herança das minas abandonadas: o enquadramento e a atuação em Portugal*. Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM) e Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG). 172, [3] p.
- EMSLEY, J. (1998). *The elements*. Third edition. Oxford University Press Inc., New York, 292.

- EPA (2007). *Environmental Protection Agency of United States - Method 3051A microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*, 30p.
- ENYA, O.; LIN, C; QIN, J. (2019). *Heavy metal contamination status in soil-plant system in the Upper Mersey Estuarine Flood plain, Northwest England*. Marine Pollution Bulletin 146 (2019): 292-304.
- FAVAS, P. J. D. C. (2008). *Biogeoquímica em áreas minerais estano-volfrâmicas*. Tese de doutoramento, Centro de Geociências. Universidade de Trás os Montes e Alto Douro. Vila Real, 805p.
- FERREIRA, D.B. (1981). *Carte Geomorphologique du Portugal*. Memórias do Centro de Estudos Geográficos, 6, 1-54.
- GIL IBARGUCHI, I.; JULIVERT, M.; MARTÍNEZ, F.J. (1983). *La evolución de la Cordillera Herciniana en el tiempo*. In: Geologia de España. Libro Jubilar M. M. Rios. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, pp. 607-612.
- HOUBA, V.; TEMMINGHOFF, E.; GAIKHORST, G.; VAN VARK, W. (2000): *Soil analysis procedures using 0,01M calcium chlorhide as extraction reagent*. Soil Sci. Anal. 31(9/10),1299-1396.
- I.G.E. (2000). Arouca: folha 155. Instituto Geográfico do Exército. Portugal
- INE (2012). *Censos 2011 Resultados Definitivos – Região Norte*. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística. p. 118.
- ISO 10390 (1994). *Standard of soil quality – Determination of pH*. International Organization for Standardization.
- JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. (1998). *Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulphide-bearing mine wastes*. In: Cabril LJ, Vaughan DJ (eds). Modern approaches to ore and environmental mineralogy, Short Courses Series Vol. 27, Mineralogical Association of Canada, pp 367–401.
- JHONSON, C. K.; DORAN, J. W.; EGHBALL, B.; EIGENBERG, R. A.; WIENHOLD, B. J.; WOODBURY, B. L. (2003). *Status of soil electrical conductivity studies by central state researches*. St. Joseph: ASAE. Paper No. 032339, 2003 ASAE Annual International Meeting, 27-30 July 2003. Las Vegas, NV.
- JULIVERT, M.; FONTBOTÉ, J.M.; RIBEIRO, A.; CONDE, L.E.N. (1972). *Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1/1.000.000*. Memória Explicativa (1974). Instituto Geologico Minero de España, 113 pp.
- KABATA-PENDIAS, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*, 4ª ed. Taylor & Francis Group.
- LOTTERMOSER, B.G. (2007). *Mine wastes. Characterization, treatment, environmental impacts*, 2ª ed. Springer-Verlag, Berlin.

- LOTZE, F. (1945). *Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta*. Geotektonische Forschungen, 6, 78-92 (Tradução espanhola em: Publicaciones Extranjeras sobre Geología de España, 5, 49-166).
- LOTZE, F. (1956). *Über Sardischen bewegungen in Spanien und ihre Beziehungen zur assyntischen faltung*. Geotekt. Symp. Hans Stille: 129-139.
- MARTINEZ CATALÁN, J.; ARENA, R.; DIEZ BALDA, M.; (2004). *Extension y metamorfismo de baja presión en el Manto de Mondoñedo*.
- NORDSTROM, D.K.; ALPERS, C.N. (1999). *Geochemistry of acid mine waters*. In: PLUMLEE, G.S.; LOGSDON, M.J. (eds) The environmental geochemistry of mineral deposits, part a: processes, methods, and health issues, Rev Econ Geol Vol. 6A. Society of Economic Geology, Littleton, CO, p. 133–160.
- NORDSTROM, D.K.; WILDE, F.D. (2005). *National Field Manual, Chapter A6, Section 6.5: Reduction Oxidation Potencial (Electrode Method)*. USGS.
- NORONHA, F. (2006). *Especialização metalogenética das rochas graníticas da ZCI*. In: MIRÃO, J. & BALBINO, A. (Coord.). Livro de Resumos do VII Congresso Nacional de Geologia (pp. 1239-1241), Estremoz.
- NUNES, J.P. (2017). *Jornal de Notícias História nº13 – As “Corridas ao volfrâmio” em Portugal*. Abril de 2017.
- OEN, I. S. (1958). *The geology, petrology and ore deposits of the Viseu region, northern Portugal*. Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 41.
- OEN, I. S. (1970). *Granite intrusion, folding and metamorphism in central northern Portugal*. Bol. Geol. Min. España, LXXXI: 271-298.
- OLIVEIRA, D.; RAMALHO, E.; SANTANA, H.; FALÉ, P.; HENRIQUES, P. (2007). *Os recursos minerais na nossa vida*. INETI.
- OLIVEIRA, J. T.; PEREIRA, E.; PIÇARRA, J. M.; YOUNG, T.; ROMANO, M. (1992). 18. *O Paleozóico Inferior de Portugal: Síntese da estratigrafia e da evolução paleogeográfica*. In: J. G. GUTIÉRREZ MARCO, J. SAAVEDRA & I. RÁBANO (Eds.) Paleozoico Inferior de Ibero-América, Universidad de Extremadura: 359-375.
- PEREIRA, E.; GONÇALVES, L.S.M.; MOREIRA, A. (1980). *Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50 000*, Folha 13D, Oliveira de Azeméis e Notícia Explicativa. Serviços Geológicos de Portugal.
- PEREIRA, P. (2007). *Património geomorfológico: conceptualização, avaliação e divulgação. Aplicação ao Parque Natural de Montesinho*. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 370 p.
- PINTO, M.S. (1985). *Granitóides dos maciços de Arouca e Regoufe, dados geoquímicos e algumas implicações*. Comum. Serv. Geol. Portugal, 71, 159-169.

- PLANT, J.; SMITH, D.; SMITH, B.; WILLIAMS, L. (2001). *Environmental geochemistry at the global scale*. Applied Geochemistry, 16: 1291-1308.
- REIMANN, C. & CARITAT, P (1998). *Chemical elements in the environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 398 p.
- RIBEIRO, A.; ANTUNES, M. T.; FERREIRA, M. P.; ROCHA, R. B.; SOARES, A. F.; ZBYSZEWSKI, G.; ALMEIDA, F. M.; CARVALHO, D.; MONTEIRO, J. H. (1979). *Introdução à Geologia geral do Portugal*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- RIBEIRO, A.; PEREIRA, E. (1982) - *Controlos paleogeográficos, petrológicos e estruturais na génese dos jazigos portugueses de estanho e volfrâmio*. In: Geonovas, Vol. 1, Nº3.
- RIBEIRO, A.; PEREIRA, E.; DIAS, R. (1990). *Central-Iberian Zone. Allochthonous Sequences. Structure in the Northwest of the Iberian Peninsula*. In: Pre-Mesozoic Geology of Iberian Peninsula, Dallmeyer, R.D. and Martínez García, E. (Eds.), Springer Verlag, Berlin, pp. 220-236.
- RIBEIRO, C. (2006). *Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região*. Tese de Mestrado, Universidade do Minho.
- ROCHA, D. (2008). *Inventariação, caracterização e avaliação do Património Geológico do concelho de Arouca*. Tese de Doutoramento, Escola de Ciências da Universidade do Minho.
- ROCHETTE CORDEIRO, A. (1991). *Alguns aspetos da morfologia granítica do Maciço da Gralheira. Livro guia da viagem de estudo à Serra da Freita*. IV Semana de Geografia Física – Relevo granítico. Instituto de Estudos Geográficos. Faculdade de Letras. Universidade de Coimbra, 45 p.
- ROMÃO, J. (2000). *Estudo tectono-estratigráfico de um segmento do bordo SW da Zona Centro-Ibérica, e as suas relações com a zona Ossa-Morena*. Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- ROSS, S. M. (1994). *Toxic metals in soil-plant systems*, England, Wiley.
- SCHERMWEHORN, L. J. G. (1956). *Igneous, metamorphic and ore geology of the Castro Daire-S. Pedro do Sul region (Northern Portugal)*. Comum. Serv. Geol. Portugal, XXXVII, 617pp.
- SCHNITZER, M. (1978). *Humic substances: Chemistry and reactions*. In: SCHUMACHER, B. A. (2002). *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments*. Ecological Risk Assessment Support Center. US. Environmental Protection Agency, 23p.

- SCHUMACHER, B. A. (2002). *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments*. Ecological Risk Assessment Support Center. US. Environmental Protection Agency, 23p.
- SILVA, A. F.; ROMÃO, J.; SEQUEIRA, A.; RIBEIRO, M. L. (1988). *Geotransversal no Grupo das Beiras (Complexo Xisto-Grauváquico) entre os sinclínorios de Mação e Penha Garcia (Centro-Leste de Portugal)*. XI Reunião Geol. Oeste Peninsular, Bragança (Poster).
- SILVA, A. F.; ROMÃO, J.; SEQUEIRA, A.; OLIVEIRA, J. T. (1995). *A sucessão litostratigráfica ante-ordovícica na Zona Centro-Ibérica (ZCI), em Portugal: Ensaio de interpretação com base nos dados actuais*. XIII Reunião de Geologia do Oeste Peninsular, Salamanca, pp. 71-72.
- SRIVASTAVA, P. C.; GUPTA, U. C. (1996). *Trace elements in crop production, Lebanon*, Science Publishers.
- STOLTZ, E.; GREGER, M. (2002). *Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings*. Environ. Exp. Bot. 47, 271-280.
- TAVARES, J.I.S.D.S. (2006). *Geologia da região de Regoufe*. Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro p. 12-42.
- VARENNES, A. (2007). *Produtividade dos solos e Ambiente*. Escolar Editora. 490p.
- VERA, J, A.; ABAD, I.; ABATI, J.; ALMODÓVAR, G. R.; OLAZÁBAL, A. A.; ÁLVAREZ-MARRÓN, J.; ANDONAEGUI, P.; ARAMBURU, C.; ARBIZU, M.; ARENAS, R.; AYARZA, P.; AZOR, A.; BAHAMONDE, J. R.; BARBA, P.; BARBERO, L.; LORENZO, J. C. B.; BASTIDA, F.; BEA, F.; BELLIDO, F.; BULNES, M.; CARBONELL, R.; CARRACEDO, M.; CASQUET, C.; CASTIÑEIRAS, P.; CASTRO, A.; COLMENERO, J. R.; CORRETGÉ, L. G.; CRESPO-BLANC, A.; CUESTA, A.; DE LA ROSA, J. D.; GARCÍA, F. D.; BALDA, M. A. D.; MONTES, A. D.; DONAIRE, T.; VIRUETE, J. E.; EXPÓSITO, I.; FARIAS, P.; RODRÍGUEZ, C. F.; FERNÁNDEZ, F. J.; FERNÁNDEZ, L. P.; FERNÁNDEZ-SUÁREZ, J.; FLOOR, P.; GALÁN, G.; GALINDO, C.; GALLASTEGUI, G.; VINTANED, J. A. G.; GARCÍA-LÓPEZ, S.; GARCÍA-MORENO, O.; IBARGUCHI, J. I. G.; BARREIRO, J. G.; GONZÁLEZ, F.; CASADO, J. M. G.; GONZÁLEZ DEL TÁNAGO, J.; CLAVIJO, E. G.; CUADRA, P.G.; LODEIRO, F. G.; MENÉNDEZ, L. G.; GUTIÉRREZ-ALONSO, G.; GUTIÉRREZ-MARCO, J. C.; HACAR, M. P.; HEREDIA, N.; HUERTAS, M. J.; PEDRO, R. J. S.; LARREA, F. J.; LIÑAN, E.; LLANA; FÚNEZ, S.; DÍAZ, F. L.; MORO, F. J. L.; LÓPEZ-PLAZA, M.; MACAYA, J.; MARCOS, A.; MARTÍNEZ, F. J.; CATALÁN, J. R. M.; POYATOS, D. M.; MÉNDEZ-BEDIA, I.; MENDÍA, M.; MERINO-TOMÉ, O.; MONTERO, P.;



- MORENO, C.; MORENO, F.; MORENOEIRIS, E.; MOTIS, K.; NAVIDAD, M.; NIETO, F.; OREJANA, D.; ALONSO, M. V. P.; PASCUAL, E.; PEREJÓN, A.; PÉREZ-ESTAÚN, A.; PIEREN, A.; PULGAR, J. A.; QUESADA, C.; RÁBANO, I.; ORELLANA, J. A. R.; ROBARDET, M.; ALONSO, M. D. R.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L. R.; PASCUAL, F. J. R.; SÁEZ, R.; SALVADOR, C.; SÁNCHEZ DE POSADA, L. C.; MARTÍNEZ, S. S.; SANTOS-ZALDUEGUI, J. F.; SARMIENTO, G.; SCARROW, J.; SIERRA, S.; SIMANCAS, J. F.; SUÁREZ, O.; VALENZUELA, A.; VEGAS, R.; VELILLA, N.; VILLA, E.; VILLAR, P.; VILLASECA, C. (2004). *Geología de España. Sociedad Geológica de España*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 884p.
- VILAR, A. (1998). *O volfrâmio de Arouca no contexto da Segunda Guerra Mundial (1939-1945)*. Câmara Municipal de Arouca.
- WALKER, J.W.; HULSE, W.H.; FCART, D. W. (1973). *Observations of the electrical conductivity of the tropical soils of Western Puerto Rico*. Geological Society of America Bulletin (84), 1743-1752.
- WIKIPÉDIA (2018). *Arouca*. Acedido em: 3 de dezembro de 2018, em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Arouca#/media/Ficheiro:Arouca\\_freguesias\\_2013.svg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Arouca#/media/Ficheiro:Arouca_freguesias_2013.svg)
- YOUNG, S. D. (2013). *Chemistry of heavy metals and metalloids in soils*. In: Alloway, B. J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3ª. ed.), United Kingdom, Springer.







## Anexos I

---

## Tabelas de Análise Química



		Razão com:					
	Elemento analisado	AI	FG	NO	CEE	TESP	
	Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP	
	Limite de deteção	1,00				Mínimo	Máximo
	Ensaio	ICP-MS					
Solos	RFsol2	19618,65	0,30	-	0,25	1,96	0,39
	RFsol3	33966,83	0,52	-	0,42	3,40	0,68
	RFsol5	39114,75	0,60	-	0,49	3,91	0,78
	RFsol6	41128,28	0,64	-	0,51	4,11	0,82
	RFsol7	53932,83	0,83	-	0,67	5,39	1,08
	RFsol8	41799,31	0,65	-	0,52	4,18	0,84
	RFsol10	24218,43	0,37	-	0,30	2,42	0,48
	RFsol11	22491,57	0,35	-	0,28	2,25	0,45
	RFsol12	23857,33	0,37	-	0,30	2,39	0,48
	RFsol13	18142,25	0,28	-	0,23	1,81	0,36
	RFsol14	18847,92	0,29	-	0,24	1,88	0,38
	RFsol15	29380,01	0,45	-	0,37	2,94	0,59
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	64739,05	1,00	-	0,81	6,47	1,29
PLANTAS	RFpl2	40,12	0,34				
	RFpl3	88,93	0,76				
	RFpl5	26,75	0,23				
	RFpl6	33,51	0,29				
	RFpl7	66,78	0,57				
	RFpl8	49,05	0,42				
	RFpl10	76,20	0,65				
	RFpl11	69,85	0,60				
	RFpl12	137,04	1,17				
	RFpl13	91,24	0,78				
	RFpl14	48,25	0,41				
	AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	116,74	1,00				

Dados estatísticos da análise química (sem FG)			Solos	Plantas
Média			28115,67	67,92
Valor mínimo			12862,49	26,75
Valor máximo			53932,83	137,04
Mediana			24037,88	69,85
Desvio padrão			11732,42	28,41

		Razão com:																												
Elemento analisado	As	FG	NO	CEE	TESP																									
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																									
Limite de detecção	0,10																													
Ensaio	ICP-MS																													
SOLOS	RFsol2	2637,47	62,45	239,77	527,49	386,16																								
	RFsol3	1586,56	37,57	144,23	317,31	232,29																								
	RFsol5	5347,58	126,62	486,14	1069,52	782,96																								
	RFsol6	1828,85	43,30	166,26	365,77	267,77																								
	RFsol7	669,13	15,84	60,83	133,83	97,97																								
	RFsol8	895,30	21,20	81,39	179,06	131,08																								
	RFsol10	908,20	21,50	82,56	181,64	132,97																								
	RFsol11	4779,75	113,17	434,52	955,95	699,82																								
	RFsol12	1608,48	38,09	146,23	321,70	235,50																								
	RFsol13	6043,83	143,11	549,44	1208,77	884,89																								
	RFsol14	3585,84	84,91	325,99	717,17	525,01																								
	RFsol15	2134,44	50,54	194,04	426,89	312,51																								
AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)		42,23	1,00	3,84	8,45	6,18																								
PLANTAS	RFpl2	6,33	4,78	<table><tr><th colspan="2">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="2">Média</td><td>2424,36</td><td>19,29</td></tr><tr><td colspan="2">Valor mínimo</td><td>646,32</td><td>0,66</td></tr><tr><td colspan="2">Valor máximo</td><td>6043,83</td><td>184,76</td></tr><tr><td colspan="2">Mediana</td><td>1718,67</td><td>2,89</td></tr><tr><td colspan="2">Desvio padrão</td><td>1744,54</td><td>52,35</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas	Média		2424,36	19,29	Valor mínimo		646,32	0,66	Valor máximo		6043,83	184,76	Mediana		1718,67	2,89	Desvio padrão		1744,54	52,35
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos				Plantas																							
	Média		2424,36				19,29																							
	Valor mínimo		646,32				0,66																							
	Valor máximo		6043,83				184,76																							
	Mediana		1718,67				2,89																							
	Desvio padrão		1744,54				52,35																							
	RFpl3	184,76	139,41																											
	RFpl5	2,55	1,92																											
	RFpl6	4,47	3,37																											
	RFpl7	3,22	2,43																											
	RFpl8	2,89	2,18																											
RFpl10	0,66	0,50																												
RFpl11	1,03	0,78																												
RFpl12	2,58	1,95																												
RFpl13	3,07	2,32																												
RFpl14	0,66	0,50																												
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)		1,33	1,00																											



		Razão com:				
	Elemento analisado	Ba	FG	NO	CEE	TESP
	Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP
	Limite de deteção	0,50				
	Ensaio	ICP-MS				
SOLOS	RFsol2	38,61	0,55	0,18	0,08	0,11
	RFsol3	49,73	0,70	0,24	0,10	0,14
	RFsol5	112,69	1,59	0,54	0,23	0,31
	RFsol6	52,41	0,74	0,25	0,10	0,14
	RFsol7	68,12	0,96	0,32	0,14	0,19
	RFsol8	66,56	0,94	0,32	0,13	0,18
	RFsol10	80,35	1,14	0,38	0,16	0,22
	RFsol11	93,00	1,31	0,44	0,19	0,26
	RFsol12	91,53	1,29	0,44	0,18	0,25
	RFsol13	98,65	1,39	0,47	0,20	0,27
	RFsol14	64,86	0,92	0,31	0,13	0,18
	RFsol15	166,58	2,35	0,79	0,33	0,46
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	70,78	1,00	0,34	0,14	0,20
PLANTAS	RFpl2	9,70	0,60			
	RFpl3	114,88	7,15			
	RFpl5	11,57	0,72			
	RFpl6	11,87	0,74			
	RFpl7	38,99	2,43			
	RFpl8	46,56	2,90			
	RFpl10	6,72	0,42			
	RFpl11	8,10	0,50			
	RFpl12	1,86	0,12			
	RFpl13	2,52	0,16			
	RFpl14	1,52	0,09			
	AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	16,06	1,00			

Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas
Média	75,54	23,12
Valor mínimo	36,29	1,52
Valor máximo	166,58	114,88
Mediana	67,34	9,70
Desvio padrão	34,37	32,33

		Razão com:																						
Elemento analisado	Ca	FG	NO	CEE	TESP																			
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																			
Limite de detecção	11,00																							
Ensaio	ICP-MS																							
SOLOS	RFsol2	719,08	3,70	-	0,05	-																		
	RFsol3	1741,27	8,95	-	0,12	-																		
	RFsol5	903,74	4,64	-	0,06	-																		
	RFsol6	807,18	4,15	-	0,06	-																		
	RFsol7	181,05	0,93	-	0,01	-																		
	RFsol8	464,57	2,39	-	0,03	-																		
	RFsol10	2074,53	10,66	-	0,15	-																		
	RFsol11	1687,11	8,67	-	0,12	-																		
	RFsol12	1012,03	5,20	-	0,07	-																		
	RFsol13	1644,77	8,45	-	0,12	-																		
	RFsol14	759,55	3,90	-	0,05	-																		
	RFsol15	5850,79	30,07	-	0,42	-																		
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	194,59	1,00	-	0,01	-																		
PLANTAS	RFpl2	3467,45	1,23	<table><tr><th colspan="3">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th></tr><tr><td>Média</td><td>1356,48</td><td>3934,33</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>181,05</td><td>2765,61</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>5850,79</td><td>6092,73</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>855,46</td><td>3467,45</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>1360,09</td><td>1100,12</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)			Média	1356,48	3934,33	Valor mínimo	181,05	2765,61	Valor máximo	5850,79	6092,73	Mediana	855,46	3467,45	Desvio padrão	1360,09	1100,12
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)																							
	Média	1356,48	3934,33																					
	Valor mínimo	181,05	2765,61																					
	Valor máximo	5850,79	6092,73																					
	Mediana	855,46	3467,45																					
	Desvio padrão	1360,09	1100,12																					
	RFpl3	6092,73	2,16																					
	RFpl5	2765,61	0,98																					
	RFpl6	3177,32	1,13																					
	RFpl7	3413,38	1,21																					
	RFpl8	2814,93	1,00																					
	RFpl10	3142,88	1,12																					
RFpl11	3725,66	1,32																						
RFpl12	5881,57	2,09																						
RFpl13	4196,94	1,49																						
RFpl14	4599,19	1,63																						
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	2817,72	1,00																						

		Razão com:																					
Elemento analisado	Cd	FG	NO	CEE	TESP																		
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																		
Limite de deteção	0,05																						
Ensaio	ICP-MS																						
SOLOS	RFsol2	<0,05	-	-	-																		
	RFsol3	0,61	1,58	0,61	2,04	1,49																	
	RFsol5	1,72	4,43	1,72	5,72	4,19																	
	RFsol6	0,55	1,42	0,55	1,84	1,35																	
	RFsol7	0,22	0,56	0,22	0,72	0,53																	
	RFsol8	0,77	1,98	0,77	2,55	1,87																	
	RFsol10	0,26	0,68	0,26	0,88	0,64																	
	RFsol11	0,17	0,43	0,17	0,56	0,41																	
	RFsol12	0,05	0,12	0,05	0,16	0,12																	
	RFsol13	0,77	1,98	0,77	2,56	1,88																	
	RFsol14	0,08	0,20	0,08	0,26	0,19																	
	RFsol15	2,28	5,89	2,28	7,61	5,57																	
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	0,39	1,00	0,39	1,29	0,94																	
PLANTAS	RFpl2	<0,05	<table><tr><th>Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td>Média</td><td>0,64</td><td>-</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>0,05</td><td>0,00</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>2,28</td><td>0,00</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>0,53</td><td>-</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>0,63</td><td>-</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas	Média	0,64	-	Valor mínimo	0,05	0,00	Valor máximo	2,28	0,00	Mediana	0,53	-	Desvio padrão	0,63	-
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos				Plantas																	
	Média	0,64				-																	
	Valor mínimo	0,05				0,00																	
	Valor máximo	2,28				0,00																	
	Mediana	0,53				-																	
	Desvio padrão	0,63				-																	
	RFpl3	<0,05																					
	RFpl5	<0,05																					
	RFpl6	<0,05																					
	RFpl7	<0,05																					
	RFpl8	<0,05																					
RFpl10	<0,05																						
RFpl11	<0,05																						
RFpl12	<0,05																						
RFpl13	<0,05																						
RFpl14	<0,05																						
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	<0,05																						

		Razão com:																																		
Elemento analisado	Co	FG	NO	CEE	TESP																															
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																															
Limite de deteção	0,05																																			
Ensaio	ICP-MS																																			
SOLOS	RFsol2	2,25	0,12	0,12	0,23	0,28																														
	RFsol3	7,95	0,42	0,42	0,79	0,99																														
	RFsol5	27,83	1,46	1,46	2,78	3,48																														
	RFsol6	14,33	0,75	0,75	1,43	1,79																														
	RFsol7	10,86	0,57	0,57	1,09	1,36																														
	RFsol8	32,41	1,70	1,71	3,24	4,05																														
	RFsol10	8,32	0,44	0,44	0,83	1,04																														
	RFsol11	2,33	0,12	0,12	0,23	0,29																														
	RFsol12	1,68	0,09	0,09	0,17	0,21																														
	RFsol13	3,03	0,16	0,16	0,30	0,38																														
	RFsol14	1,84	0,10	0,10	0,18	0,23																														
	RFsol15	10,26	0,54	0,54	1,03	1,28																														
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	19,04	1,00	1,00	1,90	2,38																														
PLANTAS	RFpl2	0,07	1,48	<table><tr><th colspan="3">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="3">Média</td><td>9,34</td><td>0,08</td></tr><tr><td colspan="3">Valor mínimo</td><td>1,68</td><td>0,05</td></tr><tr><td colspan="3">Valor máximo</td><td>32,41</td><td>0,14</td></tr><tr><td colspan="3">Mediana</td><td>6,00</td><td>0,07</td></tr><tr><td colspan="3">Desvio padrão</td><td>9,34</td><td>0,03</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)			Solos	Plantas	Média			9,34	0,08	Valor mínimo			1,68	0,05	Valor máximo			32,41	0,14	Mediana			6,00	0,07	Desvio padrão			9,34	0,03
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)						Solos	Plantas																												
	Média						9,34	0,08																												
	Valor mínimo						1,68	0,05																												
	Valor máximo						32,41	0,14																												
	Mediana						6,00	0,07																												
	Desvio padrão						9,34	0,03																												
	RFpl3	0,06	1,36																																	
	RFpl5	0,06	1,20																																	
	RFpl6	0,11	2,26																																	
	RFpl7	0,08	1,74																																	
	RFpl8	0,14	3,03																																	
	RFpl10	0,07	1,54																																	
RFpl11	<0,05	-																																		
RFpl12	0,08	1,67																																		
RFpl13	0,05	1,16																																		
RFpl14	<0,05	-																																		
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	0,05	1,00																																		

	Razão com:					
	Elemento analisado	Cr	FG	NO	CEE	TESP
	Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP
	Limite de deteção	0,30				
	Ensaio	ICP-MS				
SOLOS	RFsol2	52,82	0,55	0,79	0,66	0,88
	RFsol3	100,63	1,05	1,50	1,26	1,68
	RFsol5	88,81	0,93	1,33	1,11	1,48
	RFsol6	104,60	1,09	1,56	1,31	1,74
	RFsol7	70,75	0,74	1,06	0,88	1,18
	RFsol8	69,24	0,72	1,03	0,87	1,15
	RFsol10	251,36	2,62	3,75	3,14	4,19
	RFsol11	182,27	1,90	2,72	2,28	3,04
	RFsol12	146,94	1,53	2,19	1,84	2,45
	RFsol13	211,26	2,20	3,15	2,64	3,52
	RFsol14	115,47	1,20	1,72	1,44	1,92
	RFsol15	199,51	2,08	2,98	2,49	3,33
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	95,94	1,00	1,43	1,20	1,60
PLANTAS	RFpl2	0,80	0,49			
	RFpl3	0,66	0,40			
	RFpl5	0,50	0,30			
	RFpl6	0,57	0,34			
	RFpl7	0,51	0,31			
	RFpl8	0,72	0,44			
	RFpl10	0,56	0,34			
	RFpl11	58,29	35,44			
	RFpl12	38,70	23,53			
	RFpl13	0,60	0,36			
	RFpl14	0,46	0,28			
	AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	1,64	1,00			

Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas
Média	142,56	9,31
Valor mínimo	52,82	0,46
Valor máximo	251,36	58,29
Mediana	131,20	0,60
Desvio padrão	62,28	18,94

		Razão com:																												
Elemento analisado	Cu	FG	NO	CEE	TESP																									
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																									
Limite de deteção	0,07																													
Ensaio	ICP-MS																													
SOLOS	RFsol2	5,32	0,10	0,09	0,21	0,14																								
	RFsol3	55,90	1,10	0,90	2,24	1,44																								
	RFsol5	65,34	1,28	1,05	2,61	1,68																								
	RFsol6	42,72	0,84	0,69	1,71	1,10																								
	RFsol7	42,93	0,84	0,69	1,72	1,10																								
	RFsol8	58,51	1,15	0,94	2,34	1,50																								
	RFsol10	38,54	0,76	0,62	1,54	0,99																								
	RFsol11	33,80	0,66	0,55	1,35	0,87																								
	RFsol12	18,97	0,37	0,31	0,76	0,49																								
	RFsol13	31,60	0,62	0,51	1,26	0,81																								
	RFsol14	30,21	0,59	0,49	1,21	0,78																								
	RFsol15	70,99	1,40	1,15	2,84	1,83																								
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	50,88	1,00	0,82	2,04	1,31																								
PLANTAS	RFpl2	3,15	1,04	<table><tr><th colspan="2">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="2">Média</td><td>37,77</td><td>7,52</td></tr><tr><td colspan="2">Valor mínimo</td><td>5,32</td><td>2,98</td></tr><tr><td colspan="2">Valor máximo</td><td>70,99</td><td>15,87</td></tr><tr><td colspan="2">Mediana</td><td>36,17</td><td>4,62</td></tr><tr><td colspan="2">Desvio padrão</td><td>19,01</td><td>4,48</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas	Média		37,77	7,52	Valor mínimo		5,32	2,98	Valor máximo		70,99	15,87	Mediana		36,17	4,62	Desvio padrão		19,01	4,48
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos				Plantas																							
	Média		37,77				7,52																							
	Valor mínimo		5,32				2,98																							
	Valor máximo		70,99				15,87																							
	Mediana		36,17				4,62																							
	Desvio padrão		19,01				4,48																							
	RFpl3	4,05	1,34																											
	RFpl5	4,62	1,53																											
	RFpl6	4,15	1,37																											
	RFpl7	4,34	1,43																											
	RFpl8	2,98	0,98																											
	RFpl10	15,87	5,24																											
RFpl11	13,66	4,51																												
RFpl12	9,86	3,26																												
RFpl13	12,66	4,18																												
RFpl14	7,36	2,43																												
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	3,03	1,00																												

			Razão com:			
			FG	NO	CEE	TESP
Elemento analisado	Fe					
Unidade de medida	mg/Kg					
Limite de deteção	1,00					
				NOsol1	MCEE	MTESP
SOLOS	RFsol2	15046,49	0,18	-	0,43	0,43
	RFsol3	54423,16	0,67	-	1,55	1,55
	RFsol5	67164,78	0,82	-	1,92	1,92
	RFsol6	49220,48	0,60	-	1,41	1,41
	RFsol7	49623,85	0,61	-	1,42	1,42
	RFsol8	52848,18	0,65	-	1,51	1,51
	RFsol10	51251,68	0,63	-	1,46	1,46
	RFsol11	80700,28	0,99	-	2,31	2,31
	RFsol12	67533,85	0,83	-	1,93	1,93
	RFsol13	94713,92	1,16	-	2,71	2,71
	RFsol14	82632,49	1,01	-	2,36	2,36
	RFsol15	63083,39	0,77	-	1,80	1,80
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	81539,06	1,00	-	2,33	2,33
PLANTAS	RFpl2	76,67	0,51			
	RFpl3	322,02	2,14			
	RFpl5	56,05	0,37			
	RFpl6	56,88	0,38			
	RFpl7	93,25	0,62			
	RFpl8	68,74	0,46			
	RFpl10	68,69	0,46			
	RFpl11	79,68	0,53			
	RFpl12	159,87	1,06			
	RFpl13	134,64	0,90			
	RFpl14	56,78	0,38			
	AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	150,30	1,00			

Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas
Média		56121,16	106,66
Valor mínimo		15046,49	56,05
Valor máximo		94713,92	322,02
Mediana		53635,67	76,67
Desvio padrão		21405,02	75,20



		Razão com:																						
Elemento analisado	K	FG	NO	CEE	TESP																			
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																			
Limite de deteção	50,00																							
Ensaio	ICP-MS																							
SOLOS	RFsol2	1769,68	0,41	-	0,13	-																		
	RFsol3	2784,14	0,64	-	0,20	-																		
	RFsol5	3373,72	0,78	-	0,24	-																		
	RFsol6	2441,33	0,56	-	0,17	-																		
	RFsol7	3537,87	0,81	-	0,25	-																		
	RFsol8	4056,45	0,93	-	0,29	-																		
	RFsol10	4232,17	0,97	-	0,30	-																		
	RFsol11	4495,33	1,03	-	0,32	-																		
	RFsol12	5400,14	1,24	-	0,39	-																		
	RFsol13	3590,72	0,83	-	0,26	-																		
	RFsol14	3225,67	0,74	-	0,23	-																		
	RFsol15	3897,88	0,90	-	0,28	-																		
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	4343,88	1,00	-	0,31	-																		
PLANTAS	RFpl2	3831,59	0,76	<table><tr><th>Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td>Média</td><td>3413,73</td><td>5818,83</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>1769,68</td><td>3831,59</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>5400,14</td><td>7776,19</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>3455,80</td><td>5945,31</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>935,72</td><td>1433,97</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas	Média	3413,73	5818,83	Valor mínimo	1769,68	3831,59	Valor máximo	5400,14	7776,19	Mediana	3455,80	5945,31	Desvio padrão	935,72	1433,97
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas																					
	Média	3413,73	5818,83																					
	Valor mínimo	1769,68	3831,59																					
	Valor máximo	5400,14	7776,19																					
	Mediana	3455,80	5945,31																					
	Desvio padrão	935,72	1433,97																					
	RFpl3	5945,31	1,17																					
	RFpl5	6928,03	1,37																					
	RFpl6	3858,49	0,76																					
	RFpl7	7056,35	1,39																					
	RFpl8	7644,41	1,51																					
RFpl10	4031,75	0,80																						
RFpl11	5351,29	1,06																						
RFpl12	7776,19	1,54																						
RFpl13	6649,57	1,31																						
RFpl14	4934,12	0,97																						
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	5062,58	1,00																						

Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas
Média	3413,73	5818,83
Valor mínimo	1769,68	3831,59
Valor máximo	5400,14	7776,19
Mediana	3455,80	5945,31
Desvio padrão	935,72	1433,97

			Razão com:																											
Elemento analisado		Mg	FG	NO	CEE	TESP																								
Unidade de medida		mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																								
Limite de deteção		1,00																												
Ensaio		ICP-MS																												
SOLOS	RFsol2	1290,45	0,14	-	0,14	-																								
	RFsol3	8073,69	0,86	-	0,90	-																								
	RFsol5	8814,94	0,94	-	0,98	-																								
	RFsol6	10118,05	1,08	-	1,12	-																								
	RFsol7	8179,23	0,87	-	0,91	-																								
	RFsol8	8264,59	0,88	-	0,92	-																								
	RFsol10	8841,98	0,94	-	0,98	-																								
	RFsol11	6778,90	0,72	-	0,75	-																								
	RFsol12	9875,02	1,05	-	1,10	-																								
	RFsol13	7569,25	0,81	-	0,84	-																								
	RFsol14	8520,97	0,91	-	0,95	-																								
	RFsol15	7194,07	0,77	-	0,80	-																								
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)		9367,02	1,00	-	1,04	-																							
PLANTAS	RFpl2	2729,83	1,50	<table><tr><th colspan="2">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="2">Média</td><td>7205,88</td><td>2686,59</td></tr><tr><td colspan="2">Valor mínimo</td><td>1290,45</td><td>2131,19</td></tr><tr><td colspan="2">Valor máximo</td><td>10118,05</td><td>3550,86</td></tr><tr><td colspan="2">Mediana</td><td>8126,46</td><td>2449,60</td></tr><tr><td colspan="2">Desvio padrão</td><td>2475,06</td><td>461,25</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas	Média		7205,88	2686,59	Valor mínimo		1290,45	2131,19	Valor máximo		10118,05	3550,86	Mediana		8126,46	2449,60	Desvio padrão		2475,06	461,25
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos				Plantas																							
	Média		7205,88				2686,59																							
	Valor mínimo		1290,45				2131,19																							
	Valor máximo		10118,05				3550,86																							
	Mediana		8126,46				2449,60																							
	Desvio padrão		2475,06				461,25																							
	RFpl3	3054,56	1,68																											
	RFpl5	2131,19	1,17																											
	RFpl6	2369,43	1,31																											
	RFpl7	2341,65	1,29																											
	RFpl8	2449,60	1,35																											
	RFpl10	2310,87	1,27																											
RFpl11	3111,44	1,71																												
RFpl12	3550,86	1,96																												
RFpl13	3271,96	1,80																												
RFpl14	2231,07	1,23																												
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)		1814,58	1,00																											

Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas
Média	7205,88	2686,59
Valor mínimo	1290,45	2131,19
Valor máximo	10118,05	3550,86
Mediana	8126,46	2449,60
Desvio padrão	2475,06	461,25

		Razão com:																						
Elemento analisado	Mn	FG	NO	CEE	TESP																			
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																			
Limite de detecção	1,00																							
Ensaio	ICP-MS																							
SOLOS	RFsol2	59,92	0,25	-	0,11	0,12																		
	RFsol3	286,15	1,17	-	0,54	0,59																		
	RFsol5	587,18	2,40	-	1,11	1,20																		
	RFsol6	447,23	1,83	-	0,84	0,92																		
	RFsol7	201,72	0,83	-	0,38	0,41																		
	RFsol8	518,44	2,12	-	0,98	1,06																		
	RFsol10	581,44	2,38	-	1,10	1,19																		
	RFsol11	275,40	1,13	-	0,52	0,56																		
	RFsol12	308,70	1,26	-	0,58	0,63																		
	RFsol13	690,45	2,83	-	1,30	1,41																		
	RFsol14	261,46	1,07	-	0,49	0,54																		
	RFsol15	696,04	2,85	-	1,31	1,43																		
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	244,40	1,00	-	0,46	0,50																		
PLANTAS	RFpl2	295,60	3,91	<table><tr><th>Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td>Média</td><td>376,60</td><td>306,11</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>59,92</td><td>138,31</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>696,04</td><td>583,49</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>297,42</td><td>295,60</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>199,48</td><td>116,54</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas	Média	376,60	306,11	Valor mínimo	59,92	138,31	Valor máximo	696,04	583,49	Mediana	297,42	295,60	Desvio padrão	199,48	116,54
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas																					
	Média	376,60	306,11																					
	Valor mínimo	59,92	138,31																					
	Valor máximo	696,04	583,49																					
	Mediana	297,42	295,60																					
	Desvio padrão	199,48	116,54																					
	RFpl3	168,48	2,23																					
	RFpl5	138,31	1,83																					
	RFpl6	362,88	4,79																					
	RFpl7	244,37	3,23																					
	RFpl8	309,94	4,09																					
RFpl10	348,05	4,60																						
RFpl11	279,82	3,70																						
RFpl12	583,49	7,71																						
RFpl13	406,09	5,37																						
RFpl14	230,23	3,04																						
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	75,69	1,00																						

			Razão com:																							
Elemento analisado		Mo	FG	NO	CEE	TESP																				
Unidade de medida		mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																				
Limite de detecção		0,40																								
Ensaio		ICP-MS																								
SOLOS	RFsol2	1,57	0,58	0,79	1,31	1,43																				
	RFsol3	2,39	0,88	1,20	1,99	2,17																				
	RFsol5	2,30	0,84	1,15	1,91	2,09																				
	RFsol6	1,66	0,61	0,83	1,38	1,51																				
	RFsol7	1,19	0,44	0,60	0,99	1,08																				
	RFsol8	4,04	1,48	2,02	3,37	3,67																				
	RFsol10	7,30	2,68	3,65	6,08	6,63																				
	RFsol11	6,05	2,22	3,03	5,04	5,50																				
	RFsol12	4,66	1,71	2,33	3,88	4,24																				
	RFsol13	6,52	2,39	3,26	5,43	5,92																				
	RFsol14	3,91	1,44	1,96	3,26	3,56																				
	RFsol15	4,89	1,79	2,45	4,08	4,45																				
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)		2,73	1,00	1,36	2,27	2,48																			
PLANTAS	RFpl2	<0,40	<table><tr><th colspan="3">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th></tr><tr><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td>Média</td><td>3,98</td><td>-</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>1,19</td><td>0,00</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>7,30</td><td>0,00</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>4,23</td><td>-</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>1,86</td><td>-</td></tr></table>				Dados estatísticos da análise química (sem FG)			Solos	Plantas	Média	3,98	-	Valor mínimo	1,19	0,00	Valor máximo	7,30	0,00	Mediana	4,23	-	Desvio padrão	1,86	-
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)																									
	Solos	Plantas																								
	Média	3,98					-																			
	Valor mínimo	1,19					0,00																			
	Valor máximo	7,30					0,00																			
	Mediana	4,23					-																			
	Desvio padrão	1,86					-																			
	RFpl3	<0,40																								
	RFpl5	<0,40																								
	RFpl6	<0,40																								
	RFpl7	<0,40																								
RFpl8	<0,40																									
RFpl10	<0,40																									
RFpl11	<0,40																									
RFpl12	<0,40																									
RFpl13	<0,40																									
RFpl14	<0,40																									
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)		<0,40																								

		Razão com:																						
Elemento analisado	Na	FG	NO	CEE	TESP																			
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																			
Limite de deteção	4,00																							
Ensaio	ICP-MS																							
SOLOS	RFsol2	575,27	1,56	-	0,06	-																		
	RFsol3	443,90	1,20	-	0,04	-																		
	RFsol5	282,68	0,76	-	0,03	-																		
	RFsol6	240,02	0,65	-	0,02	-																		
	RFsol7	265,71	0,72	-	0,03	-																		
	RFsol8	391,39	1,06	-	0,04	-																		
	RFsol10	490,81	1,33	-	0,05	-																		
	RFsol11	604,95	1,64	-	0,06	-																		
	RFsol12	788,91	2,13	-	0,08	-																		
	RFsol13	452,70	1,22	-	0,05	-																		
	RFsol14	513,11	1,39	-	0,05	-																		
	RFsol15	492,15	1,33	-	0,05	-																		
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	369,89	1,00	-	0,04	-																		
PLANTAS	RFpl2	84,43	0,19	<table><tr><th>Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td>Média</td><td>481,68</td><td>183,71</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>240,02</td><td>81,35</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>788,91</td><td>427,50</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>471,76</td><td>155,12</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>161,73</td><td>103,06</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas	Média	481,68	183,71	Valor mínimo	240,02	81,35	Valor máximo	788,91	427,50	Mediana	471,76	155,12	Desvio padrão	161,73	103,06
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas																					
	Média	481,68	183,71																					
	Valor mínimo	240,02	81,35																					
	Valor máximo	788,91	427,50																					
	Mediana	471,76	155,12																					
	Desvio padrão	161,73	103,06																					
	RFpl3	158,26	0,35																					
	RFpl5	117,09	0,26																					
	RFpl6	83,36	0,18																					
	RFpl7	137,35	0,30																					
	RFpl8	81,35	0,18																					
	RFpl10	242,68	0,53																					
RFpl11	155,12	0,34																						
RFpl12	295,48	0,65																						
RFpl13	427,50	0,94																						
RFpl14	238,19	0,52																						
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	454,61	1,00																						

		Razão com:																												
Elemento analisado	Ni	FG	NO	CEE	TESP																									
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																									
Limite de deteção	0,10																													
Ensaio	ICP-MS																													
SOLOS	RFsol2	10,31	0,17	0,28	0,52	0,36																								
	RFsol3	38,62	0,65	1,04	1,93	1,33																								
	RFsol5	63,65	1,06	1,72	3,18	2,19																								
	RFsol6	55,19	0,92	1,49	2,76	1,90																								
	RFsol7	69,51	1,16	1,88	3,48	2,40																								
	RFsol8	93,09	1,56	2,52	4,65	3,21																								
	RFsol10	33,75	0,56	0,91	1,69	1,16																								
	RFsol11	11,72	0,20	0,32	0,59	0,40																								
	RFsol12	8,78	0,15	0,24	0,44	0,30																								
	RFsol13	12,84	0,21	0,35	0,64	0,44																								
	RFsol14	8,91	0,15	0,24	0,45	0,31																								
	RFsol15	43,91	0,73	1,19	2,20	1,51																								
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	59,81	1,00	1,62	2,99	2,06																								
	PLANTAS	RFpl2	5,33	4,46	<table><tr><th colspan="2">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="2">Média</td><td>34,17</td><td>5,53</td></tr><tr><td colspan="2">Valor mínimo</td><td>8,78</td><td>2,47</td></tr><tr><td colspan="2">Valor máximo</td><td>93,09</td><td>9,82</td></tr><tr><td colspan="2">Mediana</td><td>24,41</td><td>5,16</td></tr><tr><td colspan="2">Desvio padrão</td><td>26,41</td><td>2,11</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas	Média		34,17	5,53	Valor mínimo		8,78	2,47	Valor máximo		93,09	9,82	Mediana		24,41	5,16	Desvio padrão		26,41
Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas																											
Média		34,17	5,53																											
Valor mínimo		8,78	2,47																											
Valor máximo		93,09	9,82																											
Mediana		24,41	5,16																											
Desvio padrão		26,41	2,11																											
RFpl3		6,84	5,73																											
RFpl5		2,47	2,07																											
RFpl6		3,93	3,29																											
RFpl7		5,16	4,32																											
RFpl8		8,94	7,49																											
RFpl10	4,74	3,97																												
RFpl11	4,80	4,02																												
RFpl12	9,82	8,23																												
RFpl13	5,28	4,43																												
RFpl14	3,54	2,96																												
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	1,19	1,00																												

		Razão com:																																		
Elemento analisado	P	FG	NO	CEE	TESP																															
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																															
Limite de deteção	10,00																																			
Ensaio	ICP-MS																																			
SOLOS	RFsol2	108,84	0,13	-	0,15	-																														
	RFsol3	648,86	0,80	-	0,87	-																														
	RFsed4	352,16	0,43	-	0,47	-																														
	RFsol5	762,45	0,94	-	1,02	-																														
	RFsol6	561,33	0,69	-	0,75	-																														
	RFsol7	443,30	0,55	-	0,59	-																														
	RFsol8	531,06	0,65	-	0,71	-																														
	RFsol10	1026,60	1,26	-	1,37	-																														
	RFsol11	1551,36	1,91	-	2,07	-																														
	RFsol12	990,89	1,22	-	1,32	-																														
	RFsol13	1396,16	1,72	-	1,86	-																														
	RFsol14	1109,37	1,37	-	1,48	-																														
	RFsol15	2338,24	2,88	-	3,12	-																														
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	812,05	1,00	-	1,08	-																														
PLANTAS	RFpl2	654,09	1,22	<table><tr><th colspan="3">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="3">Média</td><td>873,20</td><td>652,78</td></tr><tr><td colspan="3">Valor mínimo</td><td>108,84</td><td>466,34</td></tr><tr><td colspan="3">Valor máximo</td><td>2338,24</td><td>830,06</td></tr><tr><td colspan="3">Mediana</td><td>705,66</td><td>654,09</td></tr><tr><td colspan="3">Desvio padrão</td><td>567,59</td><td>96,62</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)			Solos	Plantas	Média			873,20	652,78	Valor mínimo			108,84	466,34	Valor máximo			2338,24	830,06	Mediana			705,66	654,09	Desvio padrão			567,59	96,62
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)						Solos	Plantas																												
	Média						873,20	652,78																												
	Valor mínimo						108,84	466,34																												
	Valor máximo						2338,24	830,06																												
	Mediana						705,66	654,09																												
	Desvio padrão						567,59	96,62																												
	RFpl3	655,21	1,22																																	
	RFpl5	619,92	1,16																																	
	RFpl6	737,33	1,38																																	
	RFpl7	606,77	1,13																																	
	RFpl8	466,34	0,87																																	
RFpl10	611,45	1,14																																		
RFpl11	723,46	1,35																																		
RFpl12	830,06	1,55																																		
RFpl13	735,46	1,37																																		
RFpl14	540,44	1,01																																		
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	535,62	1,00																																		



			Razão com:			
	Elemento analisado	Pb	FG	NO	CEE	TESP
	Unidade de medida	mg/Kg				
	Limite de deteção	0,02				
	Ensaio	ICP-MS		NOsol1	MCEE	MTESP
SOLOS	RFsol2	13,49	0,27	0,30	0,79	0,50
	RFsol3	28,83	0,59	0,64	1,70	1,07
	RFsol5	69,33	1,41	1,54	4,08	2,57
	RFsol6	34,87	0,71	0,77	2,05	1,29
	RFsol7	60,74	1,24	1,35	3,57	2,25
	RFsol8	19,63	0,40	0,44	1,15	0,73
	RFsol10	30,31	0,62	0,67	1,78	1,12
	RFsol11	24,91	0,51	0,55	1,47	0,92
	RFsol12	30,57	0,62	0,68	1,80	1,13
	RFsol13	52,83	1,07	1,17	3,11	1,96
	RFsol14	39,27	0,80	0,87	2,31	1,45
	RFsol15	87,73	1,78	1,95	5,16	3,25
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	49,17	1,00	1,09	2,89	1,82
PLANTAS	RFpl2	0,36	1,89			
	RFpl3	0,82	4,35			
	RFpl5	0,05	0,24			
	RFpl6	0,13	0,69			
	RFpl7	0,27	1,44			
	RFpl8	0,18	0,98			
	RFpl10	1,22	6,47			
	RFpl11	1,00	5,34			
	RFpl12	0,56	2,98			
	RFpl13	0,89	4,74			
	RFpl14	0,86	4,60			
	AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	0,19	1,00			

Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas
Média	37,92	0,58
Valor mínimo	13,49	0,05
Valor máximo	87,73	1,22
Mediana	30,44	0,56
Desvio padrão	21,09	0,38

		Razão com:																												
Elemento analisado	Sb	FG	NO	CEE	TESP																									
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																									
Limite de deteção	0,05																													
Ensaio	ICP-MS																													
SOLOS	RFsol2	1,19	1,72	1,19	2,38	1,78																								
	RFsol3	1,19	1,72	1,19	2,38	1,78																								
	RFsol5	3,04	4,39	3,04	6,08	4,54																								
	RFsol6	1,22	1,76	1,22	2,43	1,81																								
	RFsol7	0,51	0,74	0,51	1,02	0,76																								
	RFsol8	1,71	2,47	1,71	3,42	2,55																								
	RFsol10	0,66	0,95	0,66	1,31	0,98																								
	RFsol11	2,40	3,46	2,40	4,80	3,58																								
	RFsol12	1,33	1,92	1,33	2,66	1,99																								
	RFsol13	2,83	4,09	2,83	5,66	4,22																								
	RFsol14	2,03	2,93	2,03	4,05	3,03																								
	RFsol15	1,50	2,16	1,50	2,99	2,23																								
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	0,69	1,00	0,69	1,38	1,03																								
PLANTAS	RFpl2	<0,05	<table><tr><th colspan="2">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="2">Média</td><td>1,53</td><td>0,10</td></tr><tr><td colspan="2">Valor mínimo</td><td>0,51</td><td>0,08</td></tr><tr><td colspan="2">Valor máximo</td><td>3,04</td><td>0,11</td></tr><tr><td colspan="2">Mediana</td><td>1,27</td><td>0,10</td></tr><tr><td colspan="2">Desvio padrão</td><td>0,76</td><td>0,02</td></tr></table>				Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas	Média		1,53	0,10	Valor mínimo		0,51	0,08	Valor máximo		3,04	0,11	Mediana		1,27	0,10	Desvio padrão		0,76	0,02
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)						Solos	Plantas																						
	Média						1,53	0,10																						
	Valor mínimo						0,51	0,08																						
	Valor máximo						3,04	0,11																						
	Mediana						1,27	0,10																						
	Desvio padrão						0,76	0,02																						
	RFpl3	0,11																												
	RFpl5	<0,05																												
	RFpl6	<0,05																												
	RFpl7	0,08																												
	RFpl8	<0,05																												
RFpl10	<0,05																													
RFpl11	<0,05																													
RFpl12	<0,05																													
RFpl13	<0,05																													
RFpl14	<0,05																													
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	<0,05																													

		Razão com:																												
Elemento analisado	Sn	FG	NO	CEE	TESP																									
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																									
Limite de deteção	0,05																													
Ensaio	ICP-MS																													
SOLOS	RFsol2	2,30	1,04	-	0,57	0,92																								
	RFsol3	3,36	1,52	-	0,84	1,34																								
	RFsol5	6,21	2,82	-	1,55	2,48																								
	RFsol6	5,11	2,32	-	1,28	2,04																								
	RFsol7	2,31	1,05	-	0,58	0,92																								
	RFsol8	4,48	2,03	-	1,12	1,79																								
	RFsol10	2,41	1,09	-	0,60	0,96																								
	RFsol11	2,98	1,35	-	0,75	1,19																								
	RFsol12	2,22	1,01	-	0,55	0,89																								
	RFsol13	4,50	2,04	-	1,12	1,80																								
	RFsol14	1,98	0,90	-	0,49	0,79																								
	RFsol15	13,38	6,07	-	3,34	5,35																								
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	2,20	1,00	-	0,55	0,88																								
PLANTAS	RFpl2	0,22	1,16	<table><tr><th colspan="2">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="2">Média</td><td>4,15</td><td>0,17</td></tr><tr><td colspan="2">Valor mínimo</td><td>1,98</td><td>0,09</td></tr><tr><td colspan="2">Valor máximo</td><td>13,38</td><td>0,30</td></tr><tr><td colspan="2">Mediana</td><td>3,17</td><td>0,17</td></tr><tr><td colspan="2">Desvio padrão</td><td>2,85</td><td>0,06</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas	Média		4,15	0,17	Valor mínimo		1,98	0,09	Valor máximo		13,38	0,30	Mediana		3,17	0,17	Desvio padrão		2,85	0,06
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos				Plantas																							
	Média		4,15				0,17																							
	Valor mínimo		1,98				0,09																							
	Valor máximo		13,38				0,30																							
	Mediana		3,17				0,17																							
	Desvio padrão		2,85				0,06																							
	RFpl3	0,19	1,01																											
	RFpl5	0,12	0,60																											
	RFpl6	0,09	0,49																											
	RFpl7	0,15	0,80																											
	RFpl8	0,10	0,50																											
	RFpl10	0,16	0,82																											
RFpl11	0,23	1,20																												
RFpl12	0,17	0,87																												
RFpl13	0,30	1,56																												
RFpl14	0,19	0,96																												
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	0,19	1,00																												

		Razão com:																						
Elemento analisado	U	FG	NO	CEE	TESP																			
Unidade de medida	mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																			
Limite de deteção	0,01																							
Ensaio	ICP-MS																							
SOLOS	RFsol2	1,33	0,40	0,70	0,15	-																		
	RFsol3	2,77	0,83	1,46	0,31	-																		
	RFsol5	2,77	0,83	1,46	0,31	-																		
	RFsol6	2,36	0,71	1,24	0,26	-																		
	RFsol7	2,82	0,85	1,49	0,31	-																		
	RFsol8	2,59	0,77	1,36	0,29	-																		
	RFsol10	1,32	0,40	0,69	0,15	-																		
	RFsol11	1,95	0,58	1,03	0,22	-																		
	RFsol12	1,40	0,42	0,74	0,16	-																		
	RFsol13	2,40	0,72	1,26	0,27	-																		
	RFsol14	1,51	0,45	0,80	0,17	-																		
	RFsol15	2,55	0,76	1,34	0,28	-																		
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	3,34	1,00	1,76	0,37	-																		
PLANTAS	RFpl2	<0,01	<table><tr><th>Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td>Média</td><td>2,09</td><td>-</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>1,32</td><td>0,00</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>2,82</td><td>0,00</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>2,16</td><td>-</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>0,55</td><td>-</td></tr></table>				Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas	Média	2,09	-	Valor mínimo	1,32	0,00	Valor máximo	2,82	0,00	Mediana	2,16	-	Desvio padrão	0,55	-
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos					Plantas																	
	Média	2,09					-																	
	Valor mínimo	1,32					0,00																	
	Valor máximo	2,82					0,00																	
	Mediana	2,16					-																	
	Desvio padrão	0,55					-																	
	RFpl3	<0,01																						
	RFpl5	<0,01																						
	RFpl6	<0,01																						
	RFpl7	<0,01																						
	RFpl8	<0,01																						
	RFpl10	<0,01																						
RFpl11	<0,01																							
RFpl12	<0,01																							
RFpl13	<0,01																							
RFpl14	<0,01																							
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	<0,01																							

			Razão com:																							
Elemento analisado		W	FG	NO	CEE	TESP																				
Unidade de medida		mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																				
Limite de deteção		0,10																								
Ensaio		ICP-MS																								
SOLOS	RFsol2	14,11	3,36	-	9,41	8,30																				
	RFsol3	280,88	66,84	-	187,26	165,23																				
	RFsol5	763,86	181,77	-	509,24	449,33																				
	RFsol6	801,96	190,83	-	534,64	471,74																				
	RFsol7	22,11	5,26	-	14,74	13,01																				
	RFsol8	37,27	8,87	-	24,84	21,92																				
	RFsol10	47,08	11,20	-	31,39	27,70																				
	RFsol11	195,60	46,55	-	130,40	115,06																				
	RFsol12	158,45	37,71	-	105,63	93,21																				
	RFsol13	1712,27	407,45	-	1141,51	1007,22																				
	RFsol14	216,75	51,58	-	144,50	127,50																				
	RFsol15	459,19	109,27	-	306,13	270,11																				
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)		4,20	1,00	-	2,80	2,47																			
PLANTAS	RFpl2	0,67	2,37	<table><tr><th colspan="3">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th></tr><tr><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td>Média</td><td>357,00</td><td>0,50</td></tr><tr><td>Valor mínimo</td><td>14,11</td><td>0,16</td></tr><tr><td>Valor máximo</td><td>1712,27</td><td>1,49</td></tr><tr><td>Mediana</td><td>206,17</td><td>0,38</td></tr><tr><td>Desvio padrão</td><td>450,56</td><td>0,35</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)			Solos	Plantas	Média	357,00	0,50	Valor mínimo	14,11	0,16	Valor máximo	1712,27	1,49	Mediana	206,17	0,38	Desvio padrão	450,56	0,35
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)																									
	Solos	Plantas																								
	Média	357,00	0,50																							
	Valor mínimo	14,11	0,16																							
	Valor máximo	1712,27	1,49																							
	Mediana	206,17	0,38																							
	Desvio padrão	450,56	0,35																							
	RFpl3	1,49	5,30																							
	RFpl5	0,47	1,66																							
	RFpl6	0,55	1,96																							
	RFpl7	0,63	2,23																							
RFpl8	0,38	1,34																								
RFpl10	0,34	1,21																								
RFpl11	0,29	1,02																								
RFpl12	0,27	0,95																								
RFpl13	0,30	1,07																								
RFpl14	0,16	0,58																								
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)		0,28	1,00																							

Dados estatísticos da análise química (sem FG)	Solos	Plantas
Média	357,00	0,50
Valor mínimo	14,11	0,16
Valor máximo	1712,27	1,49
Mediana	206,17	0,38
Desvio padrão	450,56	0,35

		Razão com:																												
Elemento analisado		Zn	FG	NO	CEE	TESP																								
Unidade de medida		mg/Kg		NOsol1	MCEE	MTESP																								
Limite de deteção		0,20																												
Ensaio		ICP-MS																												
SOLOS	RFsol2	27,94	0,14	0,10	0,40	0,40																								
	RFsol3	113,43	0,59	0,39	1,62	1,62																								
	RFsol5	233,95	1,21	0,81	3,34	3,34																								
	RFsol6	136,04	0,70	0,47	1,94	1,94																								
	RFsol7	142,20	0,74	0,49	2,03	2,03																								
	RFsol8	223,91	1,16	0,77	3,20	3,20																								
	RFsol10	124,95	0,65	0,43	1,78	1,78																								
	RFsol11	64,88	0,34	0,22	0,93	0,93																								
	RFsol12	55,59	0,29	0,19	0,79	0,79																								
	RFsol13	88,08	0,46	0,30	1,26	1,26																								
	RFsol14	62,37	0,32	0,22	0,89	0,89																								
	RFsol15	375,12	1,94	1,29	5,36	5,36																								
	AMOSTRA CONTROLO (RFsol9)	193,03	1,00	0,67	2,76	2,76																								
Plantas	RFpl2	28,60	1,84	<table><tr><th colspan="2">Dados estatísticos da análise química (sem FG)</th><th>Solos</th><th>Plantas</th></tr><tr><td colspan="2">Média</td><td>126,50</td><td>17,71</td></tr><tr><td colspan="2">Valor mínimo</td><td>27,94</td><td>11,46</td></tr><tr><td colspan="2">Valor máximo</td><td>375,12</td><td>28,60</td></tr><tr><td colspan="2">Mediana</td><td>100,75</td><td>17,42</td></tr><tr><td colspan="2">Desvio padrão</td><td>91,07</td><td>5,21</td></tr></table>			Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos	Plantas	Média		126,50	17,71	Valor mínimo		27,94	11,46	Valor máximo		375,12	28,60	Mediana		100,75	17,42	Desvio padrão		91,07	5,21
	Dados estatísticos da análise química (sem FG)		Solos				Plantas																							
	Média		126,50				17,71																							
	Valor mínimo		27,94				11,46																							
	Valor máximo		375,12				28,60																							
	Mediana		100,75				17,42																							
	Desvio padrão		91,07				5,21																							
	RFpl3	16,07	1,03																											
	RFpl5	18,46	1,19																											
	RFpl6	11,46	0,74																											
	RFpl7	11,78	0,76																											
	RFpl8	17,74	1,14																											
RFpl10	25,79	1,66																												
RFpl11	16,10	1,03																												
RFpl12	19,35	1,24																												
RFpl13	17,42	1,12																												
RFpl14	12,05	0,77																												
AMOSTRA CONTROLO (RFpl9)	15,56	1,00																												





## Anexos II

---

### Tabelas de biodisponibilidade



Elemento Analisado	AI		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,80 <i>mg/kg</i>	1,00 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
<b>RFsol2</b>	23,47	19618,65	<b>0,12</b>
<b>RFsol3</b>	7,93	33966,83	0,02
<b>RFsol5</b>	15,70	39114,75	0,04
<b>RFsol6</b>	7,31	41128,28	0,02
<b>RFsol7</b>	18,54	53932,83	0,03
<b>RFsol8</b>	25,29	41799,31	<b>0,06</b>
<b>RFsol9</b>	<b>26,98</b>	<b>64739,05</b>	<b>0,04</b>
<b>RFsol10</b>	11,60	24218,43	0,05
<b>RFsol11</b>	12,79	22491,57	<b>0,06</b>
<b>RFsol12</b>	<b>33,56</b>	23857,33	<b>0,14</b>
<b>RFsol13</b>	21,58	18142,25	<b>0,12</b>
<b>RFsol14</b>	<b>30,08</b>	18847,92	<b>0,16</b>
<b>RFsol15</b>	<0,80	29380,01	-
<b>Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)</b>			
Média	18,90		
Mediana	18,54		
Desvio padrão	8,34		
Valor máximo	33,56		
Valor mínimo	7,31		

Elemento Analisado	As		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,10 <i>mg/kg</i>	0,10 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	<0,10	2637,47	-
RFsol3	<0,10	1586,56	-
RFsol5	1,60	5347,58	0,03
RFsol6	0,33	1828,85	0,02
RFsol7	<0,10	669,13	-
RFsol8	<0,10	895,30	-
RFsol9	<0,10	42,23	-
RFsol10	0,59	908,20	0,06
RFsol11	0,85	4779,75	0,02
RFsol12	<0,10	1608,48	-
RFsol13	<0,10	6043,83	-
RFsol14	<0,10	3585,84	-
RFsol15	1,29	2134,44	0,06
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,93		
Mediana	0,85		
Desvio padrão	0,46		
Valor máximo	1,60		
Valor mínimo	0,33		

Elemento Analisado	Ba		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,02 <i>mg/kg</i>	0,50 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
<b>RFsol2</b>	0,26	38,61	0,67
<b>RFsol3</b>	1,09	49,73	2,19
<b>RFsol5</b>	1,84	112,69	1,63
<b>RFsol6</b>	0,80	52,41	1,53
<b>RFsol7</b>	1,13	68,12	1,66
<b>RFsol8</b>	1,34	66,56	2,01
<b>RFsol9</b>	3,00	70,78	4,24
<b>RFsol10</b>	1,83	80,35	2,28
<b>RFsol11</b>	0,15	93,00	0,16
<b>RFsol12</b>	0,17	91,53	0,19
<b>RFsol13</b>	0,08	98,65	0,08
<b>RFsol14</b>	0,06	64,86	0,09
<b>RFsol15</b>	2,84	166,58	1,70
<b>Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)</b>			
Média	0,97		
Mediana	0,95		
Desvio padrão	0,85		
Valor máximo	2,84		
Valor mínimo	0,06		

Elemento Analisado	Ca		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,02 mg/kg	11,00 mg/kg	
Referência da amostra			
RFsol2	4,46	719,08	0,62
RFsol3	4,70	1741,27	0,27
RFsol5	4,34	903,74	0,48
RFsol6	4,38	807,18	0,54
RFsol7	4,45	181,05	2,46
RFsol8	4,31	464,57	0,93
RFsol9	4,37	194,59	2,25
RFsol10	4,03	2074,53	0,19
RFsol11	4,43	1687,11	0,26
RFsol12	4,41	1012,03	0,44
RFsol13	4,40	1644,77	0,27
RFsol14	4,41	759,55	0,58
RFsol15	4,03	5850,79	0,07
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	4,36		
Mediana	4,41		
Desvio padrão	0,17		
Valor máximo	4,70		
Valor mínimo	4,03		

Elemento Analisado	Cd		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,02 <i>mg/kg</i>	0,05 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	<0,02	<0,05	-
RFsol3	<0,02	0,61	-
RFsol5	0,12	1,72	6,99
RFsol6	0,02	0,55	3,63
RFsol7	<0,02	0,22	-
RFsol8	0,10	0,77	13,07
RFsol9	<0,02	0,39	-
RFsol10	0,04	0,26	15,16
RFsol11	<0,02	0,17	-
RFsol12	<0,02	0,05	-
RFsol13	<0,02	0,77	-
RFsol14	<0,02	0,08	-
RFsol15	0,03	2,28	1,31
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,06		
Mediana	0,04		
Desvio padrão	0,04		
Valor máximo	0,12		
Valor mínimo	0,02		

Elemento Analisado	Co		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,01 <i>mg/kg</i>	0,05 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	0,10	2,25	4,44
RFsol3	0,02	7,95	0,25
RFsol5	0,34	27,83	1,22
RFsol6	0,13	14,33	0,91
RFsol7	0,04	10,86	0,37
RFsol8	0,79	32,41	2,44
RFsol9	0,05	19,04	0,26
RFsol10	0,37	8,32	4,45
RFsol11	0,08	2,33	3,43
RFsol12	0,06	1,68	3,58
RFsol13	0,06	3,03	1,98
RFsol14	0,07	1,84	3,80
RFsol15	0,02	10,26	0,19
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,17		
Mediana	0,08		
Desvio padrão	0,22		
Valor máximo	0,79		
Valor mínimo	0,02		



Elemento Analisado	Cr		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,02 mg/kg	0,30 mg/kg	
Referência da amostra			
RFsol2	<0,02	52,82	-
RFsol3	0,04	100,63	0,04
RFsol5	<0,02	88,81	-
RFsol6	<0,02	104,60	-
RFsol7	<0,02	70,75	-
RFsol8	<0,02	69,24	-
RFsol9	<0,02	95,94	-
RFsol10	<0,02	251,36	-
RFsol11	<0,02	182,27	-
RFsol12	<0,02	146,94	-
RFsol13	0,56	211,26	0,27
RFsol14	<0,02	115,47	-
RFsol15	<0,02	199,51	-
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,30		
Mediana	0,30		
Desvio padrão	0,26		
Valor máximo	0,56		
Valor mínimo	0,04		

Elemento Analisado	Cu		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,03 mg/kg	0,07 mg/kg	
Referência da amostra			
RFsol2	0,23	5,32	4,32
RFsol3	0,04	55,90	0,07
RFsol5	0,11	65,34	0,17
RFsol6	0,07	42,72	0,16
RFsol7	0,05	42,93	0,12
RFsol8	0,07	58,51	0,12
RFsol9	0,04	50,88	0,08
RFsol10	0,06	38,54	0,16
RFsol11	0,17	33,80	0,50
RFsol12	0,31	18,97	1,63
RFsol13	0,24	31,60	0,76
RFsol14	0,39	30,21	1,29
RFsol15	0,08	70,99	0,11
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,15		
Mediana	0,10		
Desvio padrão	0,11		
Valor máximo	0,39		
Valor mínimo	0,04		

Elemento Analisado	Fe		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,40 <i>mg/kg</i>	1,00 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	2,50	15046,49	0,02
RFsol3	1,80	54423,16	0,00
RFsol5	2,44	67164,78	0,00
RFsol6	1,25	49220,48	0,00
RFsol7	0,86	49623,85	0,00
RFsol8	<0,40	52848,18	-
RFsol9	2,46	81539,06	0,00
RFsol10	1,53	51251,68	0,00
RFsol11	10,25	80700,28	0,01
RFsol12	10,46	67533,85	0,02
RFsol13	18,69	94713,92	0,02
RFsol14	13,35	82632,49	0,02
RFsol15	<0,40	63083,39	-
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	6,31		
Mediana	2,47		
Desvio padrão	6,03		
Valor máximo	18,69		
Valor mínimo	0,86		

Elemento Analisado	K		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,07 mg/kg	50,00 mg/kg	
Referência da amostra			
RFsol2	<0,07	1769,68	-
RFsol3	<0,07	2784,14	-
RFsol5	<0,07	3373,72	-
RFsol6	<0,07	2441,33	-
RFsol7	<0,07	3537,87	-
RFsol8	<0,07	4056,45	-
RFsol9	<0,07	4343,88	-
RFsol10	0,08	4232,17	0,00
RFsol11	<0,07	4495,33	-
RFsol12	<0,07	5400,14	-
RFsol13	<0,07	3590,72	-
RFsol14	<0,07	3225,67	-
RFsol15	0,09	3897,88	0,00
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,09		
Mediana	0,09		
Desvio padrão	0,01		
Valor máximo	0,09		
Valor mínimo	0,08		

Elemento Analisado	Mg		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,002 <i>mg/kg</i>	1,00 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	0,04	1290,45	0,00
RFsol3	0,03	8073,69	0,00
RFsol5	0,07	8814,94	0,00
RFsol6	0,06	10118,05	0,00
RFsol7	0,03	8179,23	0,00
RFsol8	0,07	8264,59	0,00
RFsol9	0,03	9367,02	0,00
RFsol10	0,28	8841,98	0,00
RFsol11	0,05	6778,90	0,00
RFsol12	0,03	9875,02	0,00
RFsol13	0,03	7569,25	0,00
RFsol14	0,03	8520,97	0,00
RFsol15	0,17	7194,07	0,00
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,07		
Mediana	0,05		
Desvio padrão	0,07		
Valor máximo	0,28		
Valor mínimo	0,03		

Elemento Analisado	Mn		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,05 mg/kg	1,00 mg/kg	
Referência da amostra			
RFsol2	5,32	59,92	8,88
RFsol3	1,45	286,15	0,51
RFsol5	5,71	587,18	0,97
RFsol6	3,53	447,23	0,79
RFsol7	2,51	201,72	1,24
RFsol8	17,83	518,44	3,44
RFsol9	1,79	244,40	0,73
RFsol10	41,34	581,44	7,11
RFsol11	6,92	275,40	2,51
RFsol12	3,94	308,70	1,28
RFsol13	2,17	690,45	0,31
RFsol14	1,93	261,46	0,74
RFsol15	3,55	696,04	0,51
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	8,02		
Mediana	3,75		
Desvio padrão	10,89		
Valor máximo	41,34		
Valor mínimo	1,45		

Elemento Analisado	Mo		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,07 <i>mg/kg</i>	0,40 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	<0,07	1,57	-
RFsol3	<0,07	2,39	-
RFsol5	<0,07	2,30	-
RFsol6	<0,07	1,66	-
RFsol7	<0,07	1,19	-
RFsol8	<0,07	4,04	-
RFsol9	<0,07	2,73	-
RFsol10	<0,07	7,30	-
RFsol11	<0,07	6,05	-
RFsol12	<0,07	4,66	-
RFsol13	<0,07	6,52	-
RFsol14	<0,07	3,91	-
RFsol15	<0,07	4,89	-
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	-		
Mediana	-		
Desvio padrão	-		
Valor máximo	0,00		
Valor mínimo	0,00		

Elemento Analisado	Na		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,02 mg/kg	4,00 mg/kg	
Referência da amostra			
RFsol2	0,03	575,27	0,01
RFsol3	<0,02	443,90	-
RFsol5	<0,02	282,68	-
RFsol6	<0,02	240,02	-
RFsol7	<0,02	265,71	-
RFsol8	0,02	391,39	0,01
RFsol9	0,03	369,89	0,01
RFsol10	0,05	490,81	0,01
RFsol11	0,04	604,95	0,01
RFsol12	<0,02	788,91	-
RFsol13	<0,02	452,70	-
RFsol14	<0,02	513,11	-
RFsol15	<0,02	492,15	-
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,04		
Mediana	0,04		
Desvio padrão	0,01		
Valor máximo	0,05		
Valor mínimo	0,02		



Elemento Analisado	Ni		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,01 <i>mg/kg</i>	0,10 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	0,28	10,31	2,72
RFsol3	0,03	38,62	0,08
RFsol5	0,34	63,65	0,53
RFsol6	0,12	55,19	0,22
RFsol7	0,06	69,51	0,09
RFsol8	1,44	93,09	1,55
RFsol9	0,04	59,81	0,07
RFsol10	0,61	33,75	1,81
RFsol11	0,26	11,72	2,22
RFsol12	0,21	8,78	2,39
RFsol13	0,14	12,84	1,09
RFsol14	0,28	8,91	3,14
RFsol15	0,09	43,91	0,20
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	0,32		
Mediana	0,24		
Desvio padrão	0,37		
Valor máximo	1,44		
Valor mínimo	0,03		

Elemento Analisado	P		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	1,40 <i>mg/kg</i>	10,00 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	<1,40	108,84	-
RFsol3	<1,40	648,86	-
RFsol5	<1,40	762,45	-
RFsol6	<1,40	561,33	-
RFsol7	<1,40	443,30	-
RFsol8	<1,40	531,06	-
RFsol9	<1,40	812,05	-
RFsol10	7,73	1026,60	0,75
RFsol11	1,14	1551,36	0,07
RFsol12	<1,40	990,89	-
RFsol13	<1,40	1396,16	-
RFsol14	<1,40	1109,37	-
RFsol15	2,93	2338,24	0,13
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	3,93		
Mediana	2,93		
Desvio padrão	2,78		
Valor máximo	7,73		
Valor mínimo	1,14		

Elemento Analisado	Pb		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,04 mg/kg	0,02 mg/kg	
Referência da amostra			
RFsol2	<0,04	13,49	-
RFsol3	<0,04	28,83	-
RFsol5	<0,04	69,33	-
RFsol6	<0,04	34,87	-
RFsol7	<0,04	60,74	-
RFsol8	<0,04	19,63	-
RFsol9	<0,04	49,17	-
RFsol10	<0,04	30,31	-
RFsol11	<0,04	24,91	-
RFsol12	<0,04	30,57	-
RFsol13	<0,04	52,83	-
RFsol14	<0,04	39,27	-
RFsol15	<0,04	87,73	-
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	-		
Mediana	-		
Desvio padrão	-		
Valor máximo	0,00		
Valor mínimo	0,00		

Elemento Analisado	W		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,05 <i>mg/kg</i>	0,10 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	<0,05	14,11	-
RFsol3	<0,05	280,88	-
RFsol5	<0,05	763,86	-
RFsol6	<0,05	801,96	-
RFsol7	<0,05	22,11	-
RFsol8	<0,05	37,27	-
RFsol9	<0,05	4,20	-
RFsol10	<0,05	47,08	-
RFsol11	<0,05	195,60	-
RFsol12	<0,05	158,45	-
RFsol13	<0,05	1712,27	-
RFsol14	<0,05	216,75	-
RFsol15	<0,05	459,19	-
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	-		
Mediana	-		
Desvio padrão	-		
Valor máximo	0,00		
Valor mínimo	0,00		

Elemento Analisado	Zn		
Ensaio	Biodisponibilidade	Análise Química	Fração biodisponível do solo (%)
Método de análise	ICP-MS		
Limite de Detecção	0,10 <i>mg/kg</i>	0,20 <i>mg/kg</i>	
Referência da amostra			
RFsol2	1,48	27,94	5,30
RFsol3	0,12	113,43	0,11
RFsol5	3,69	233,95	1,58
RFsol6	0,59	136,04	0,43
RFsol7	0,13	142,20	0,09
RFsol8	4,31	223,91	1,92
RFsol9	0,11	193,03	0,06
RFsol10	4,91	124,95	3,93
RFsol11	0,81	64,88	1,25
RFsol12	0,32	55,59	0,58
RFsol13	0,63	88,08	0,72
RFsol14	0,93	62,37	1,49
RFsol15	2,26	375,12	0,60
Dados estatísticos de biodisponibilidade (s/valor de fundo geoquímico)			
Média	1,68		
Mediana	0,87		
Desvio padrão	1,63		
Valor máximo	4,91		
Valor mínimo	0,12		



## Anexos III

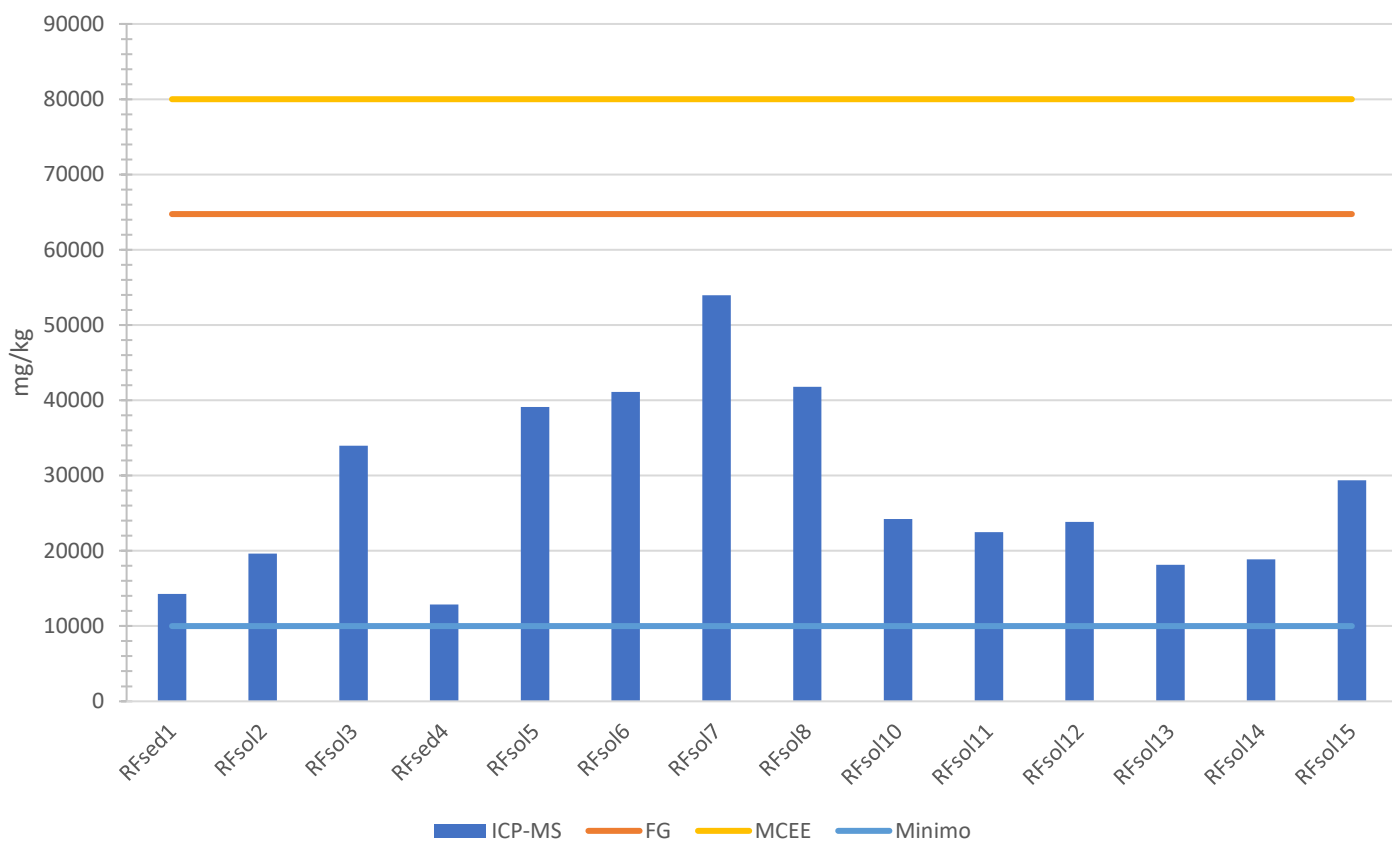
---

# Gráficos da análise química para as amostras de solo e sedimento

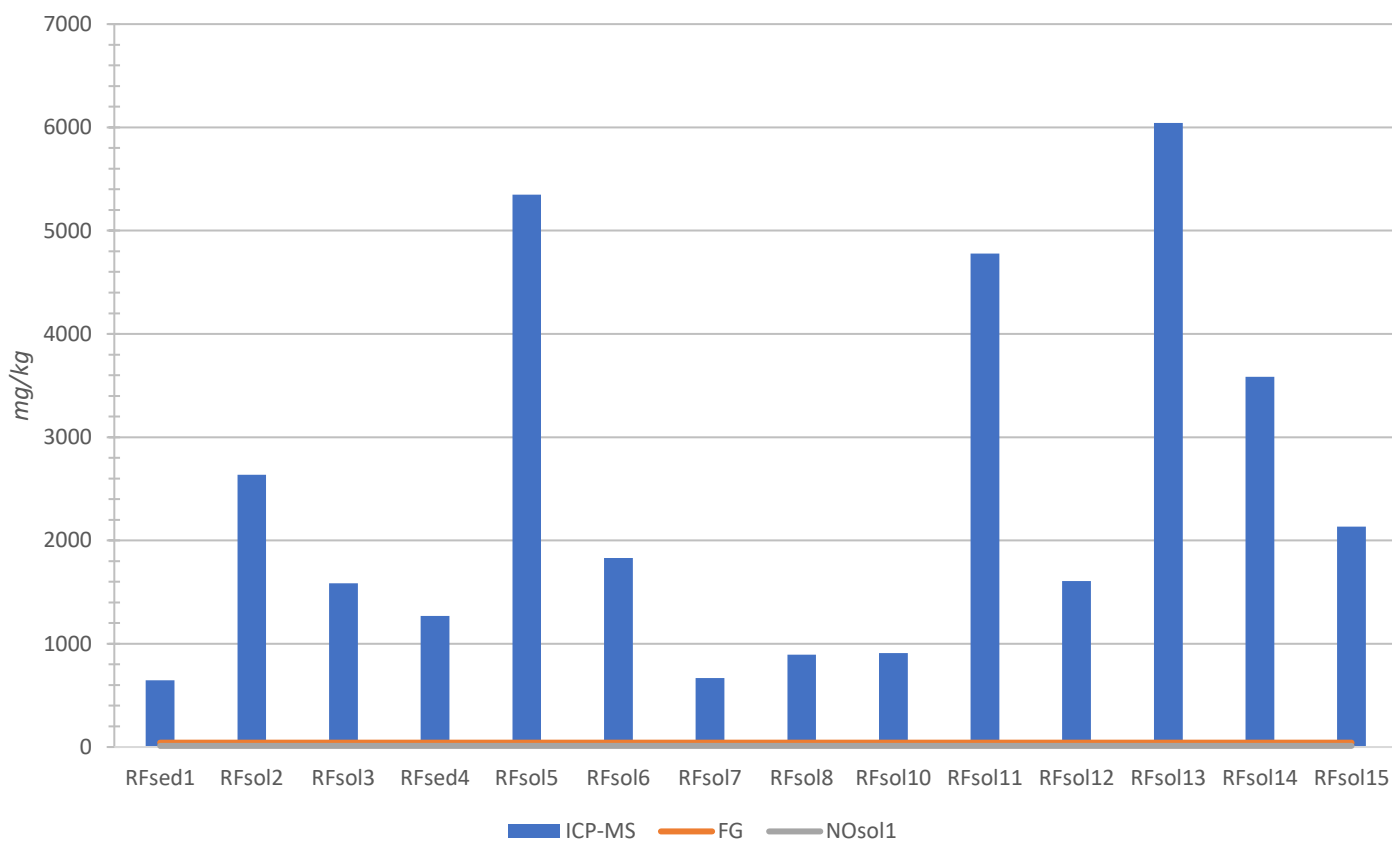




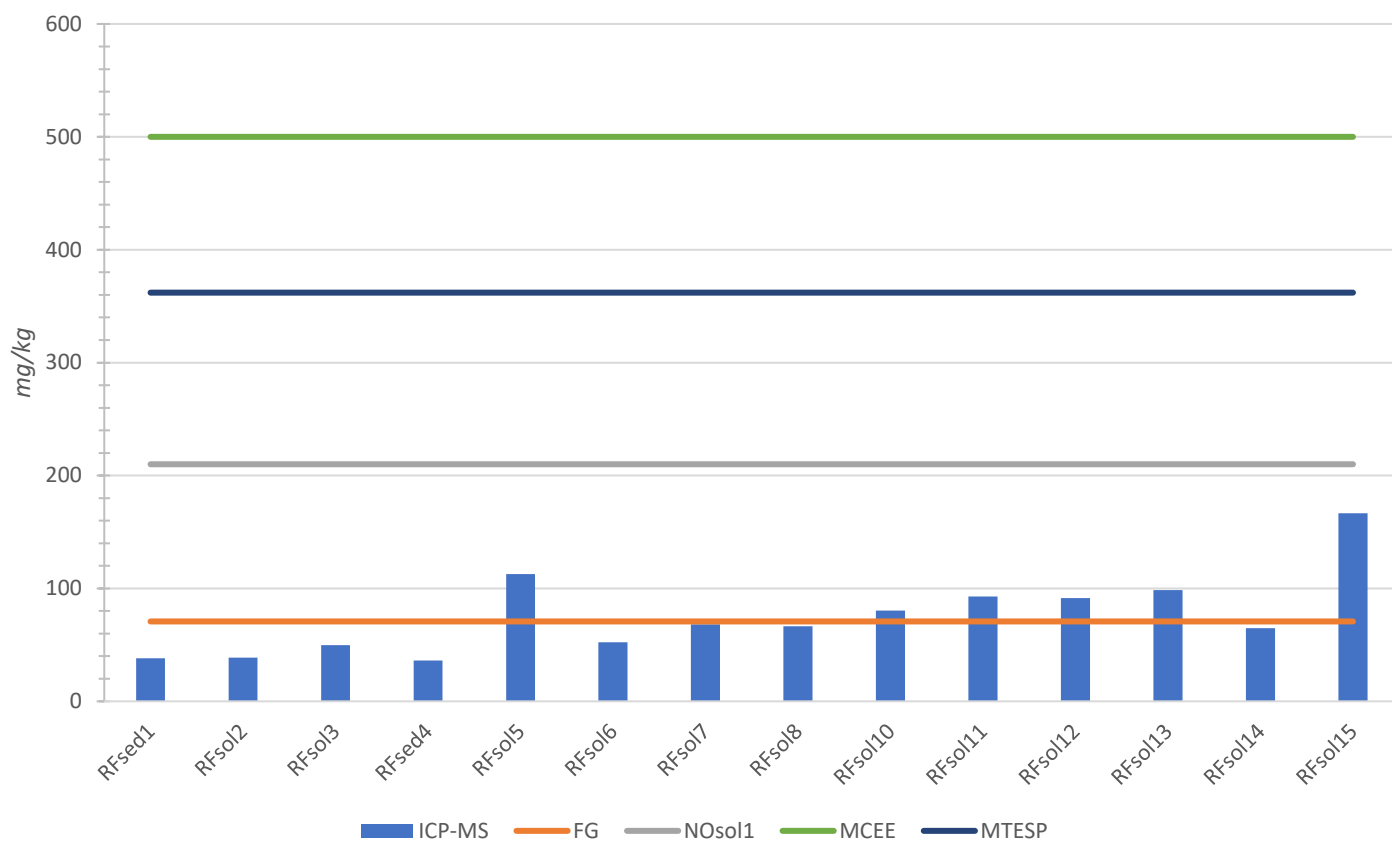
### Alumínio



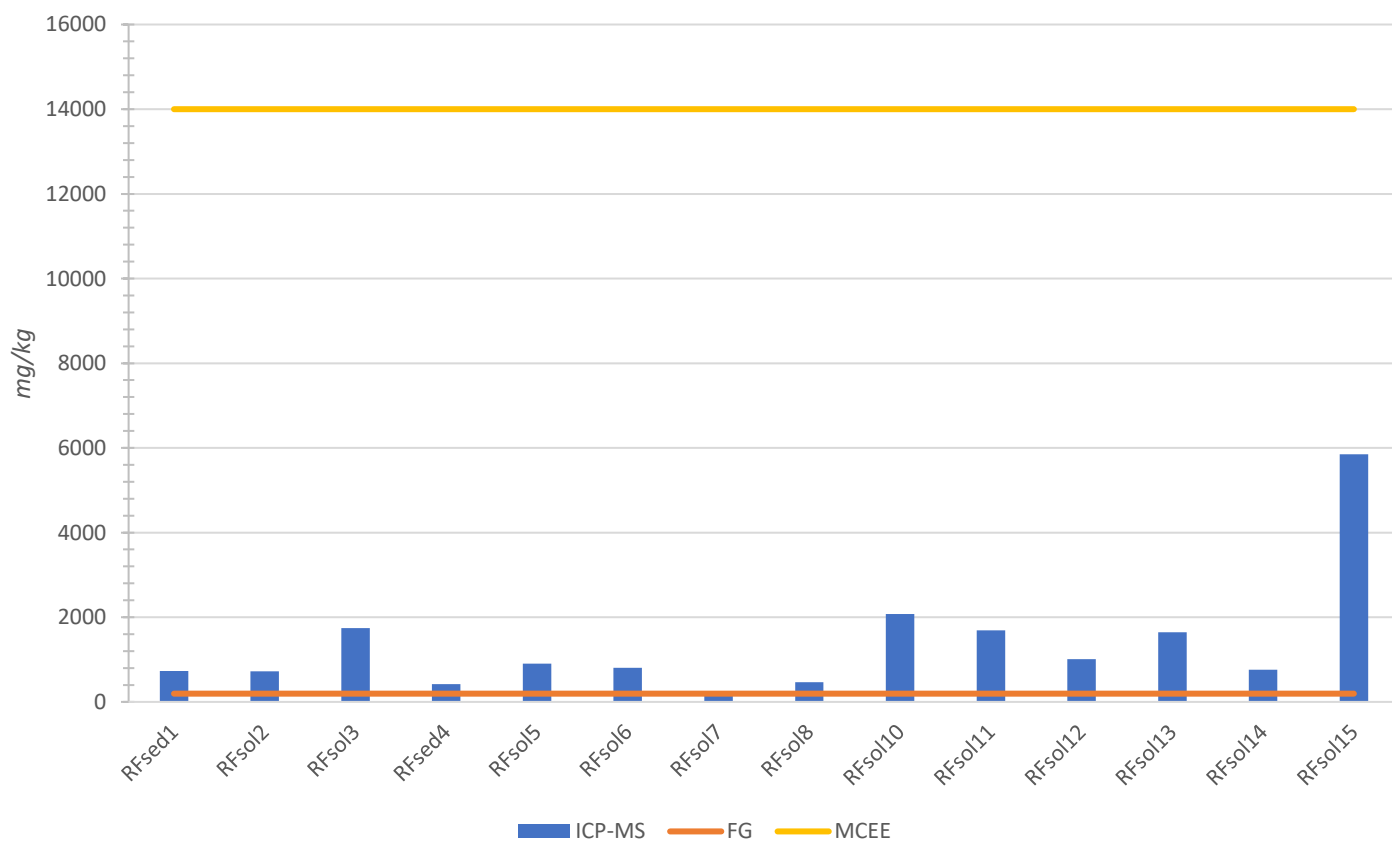
### Arsénio



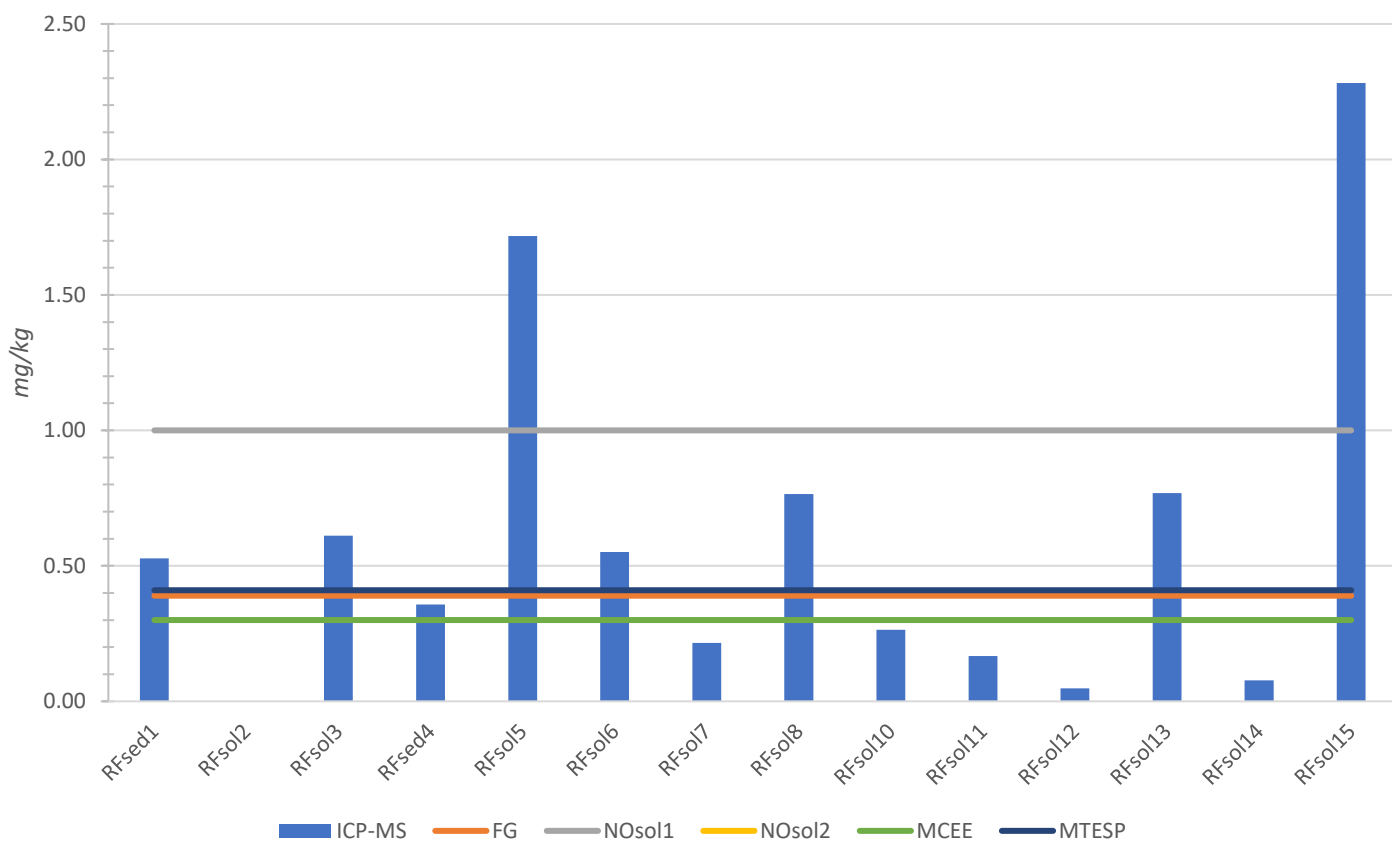
## Bário



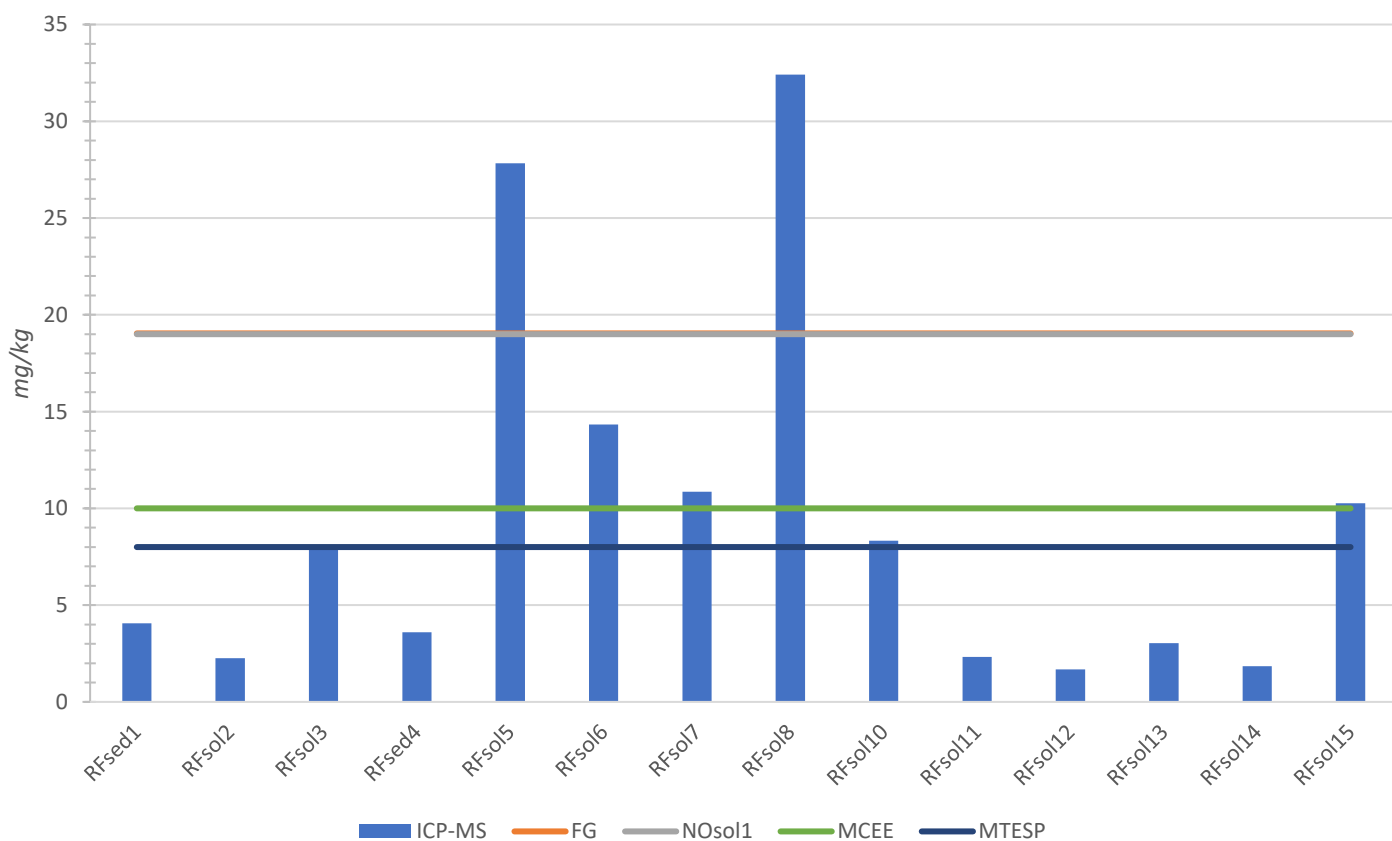
## Cálcio



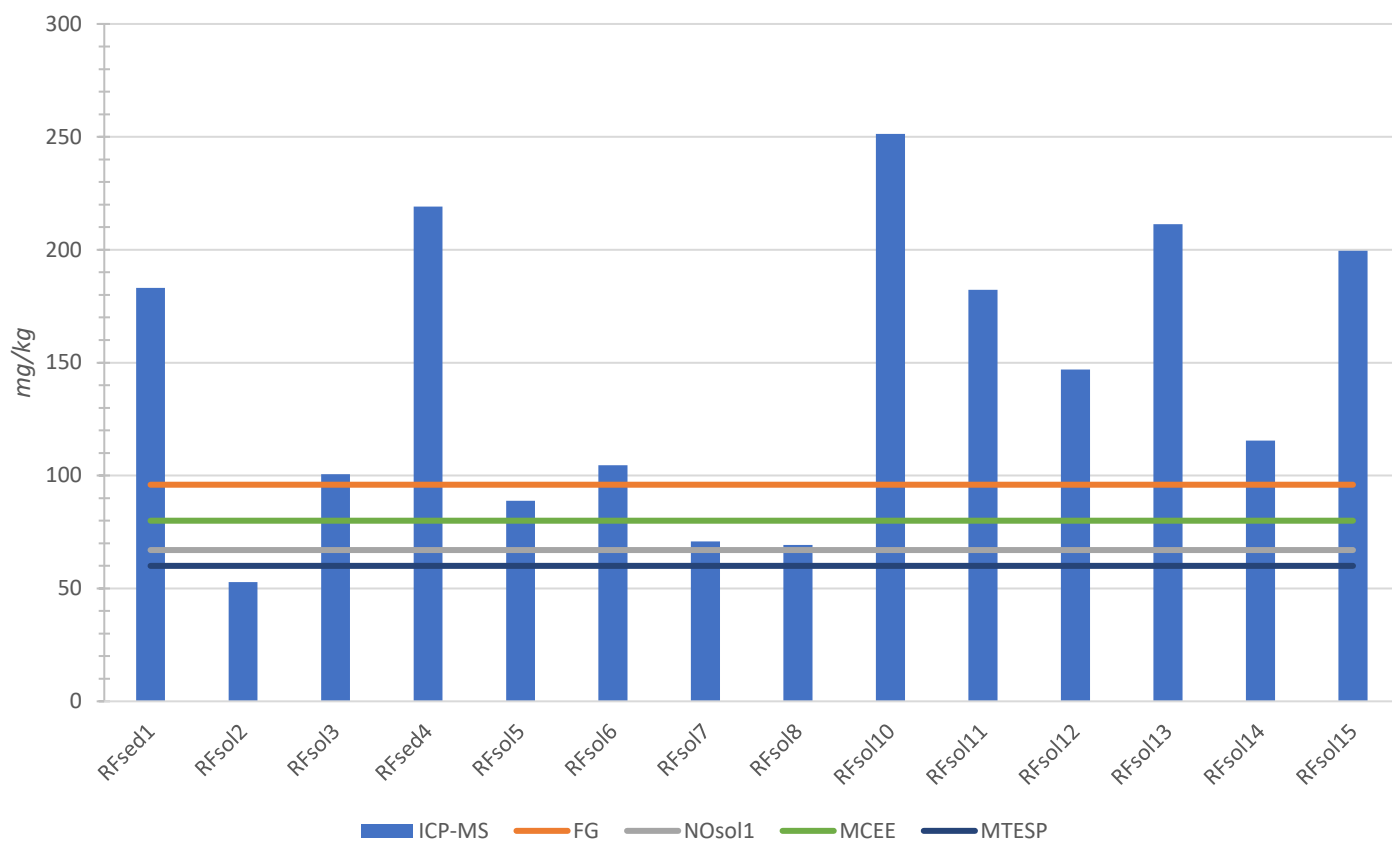
### Cádmio



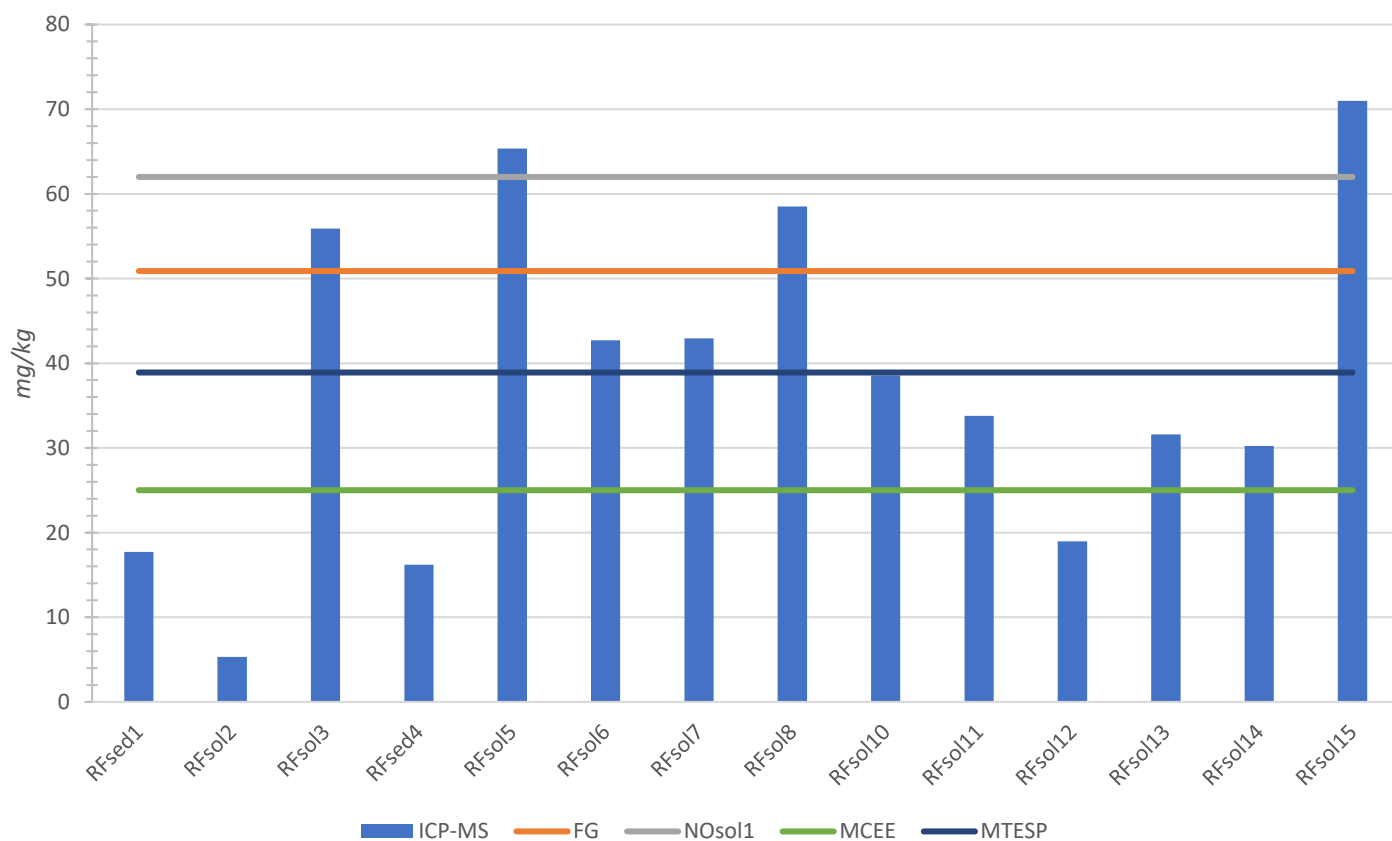
### Cobalto



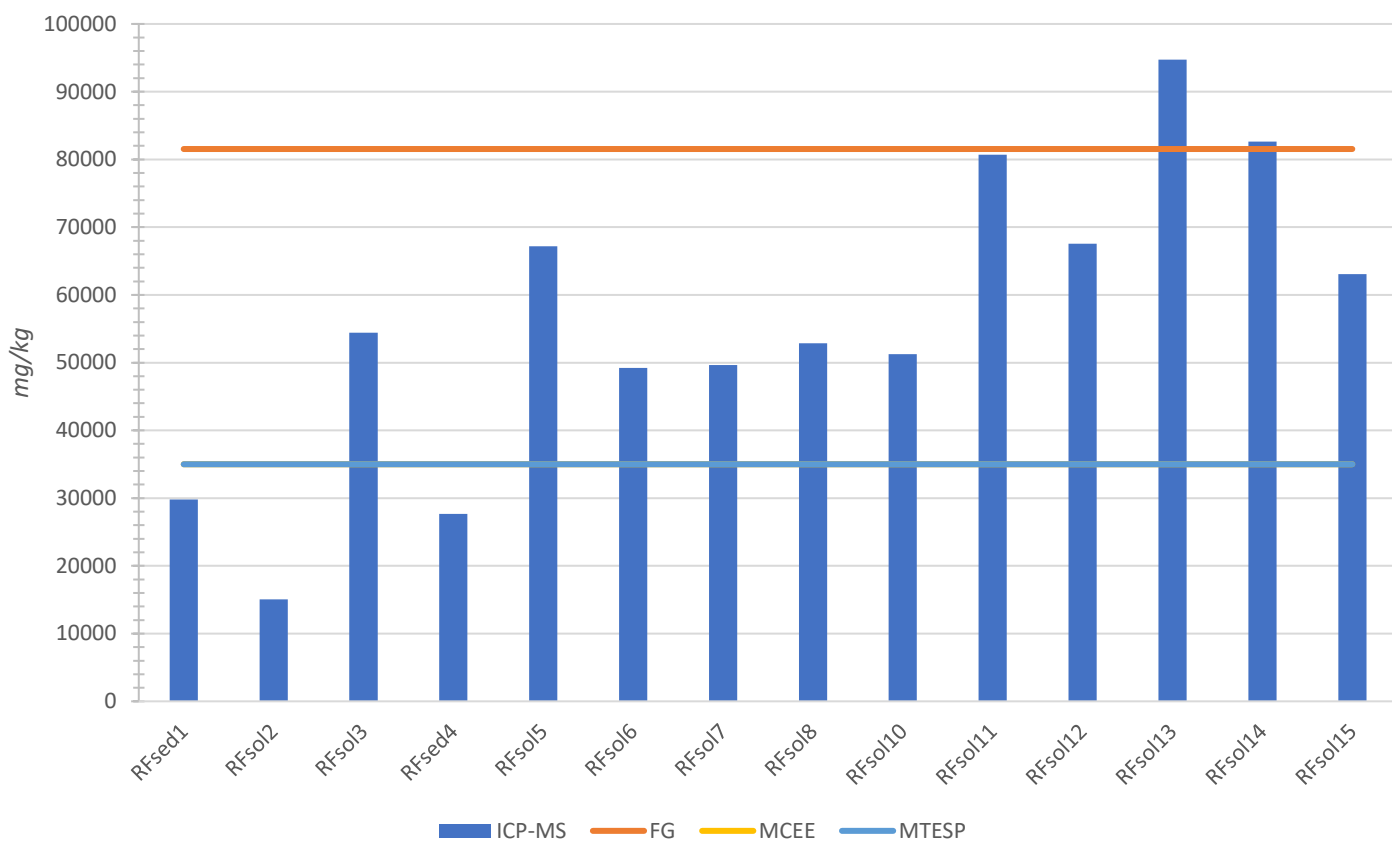
## Crómio



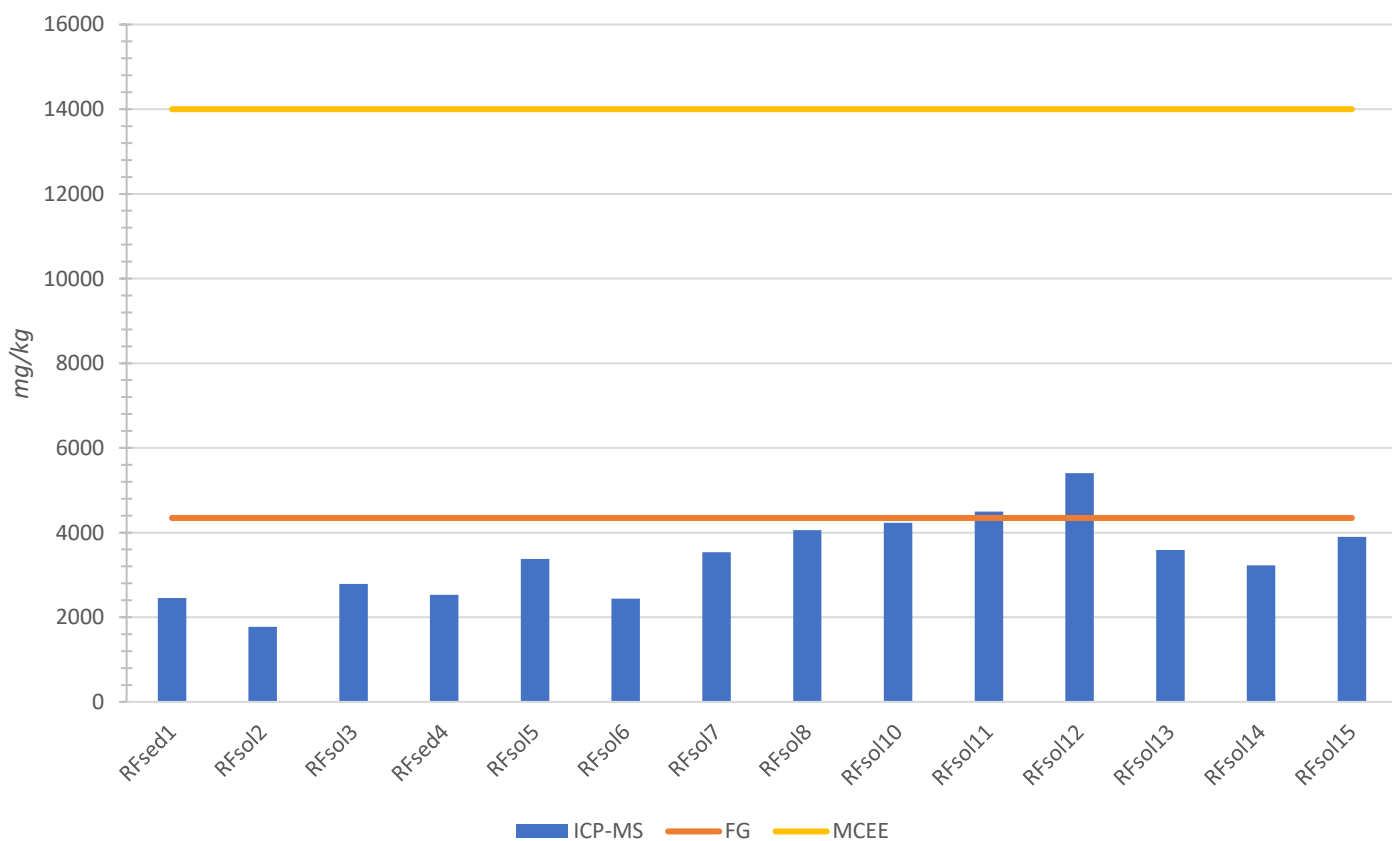
## Cobre



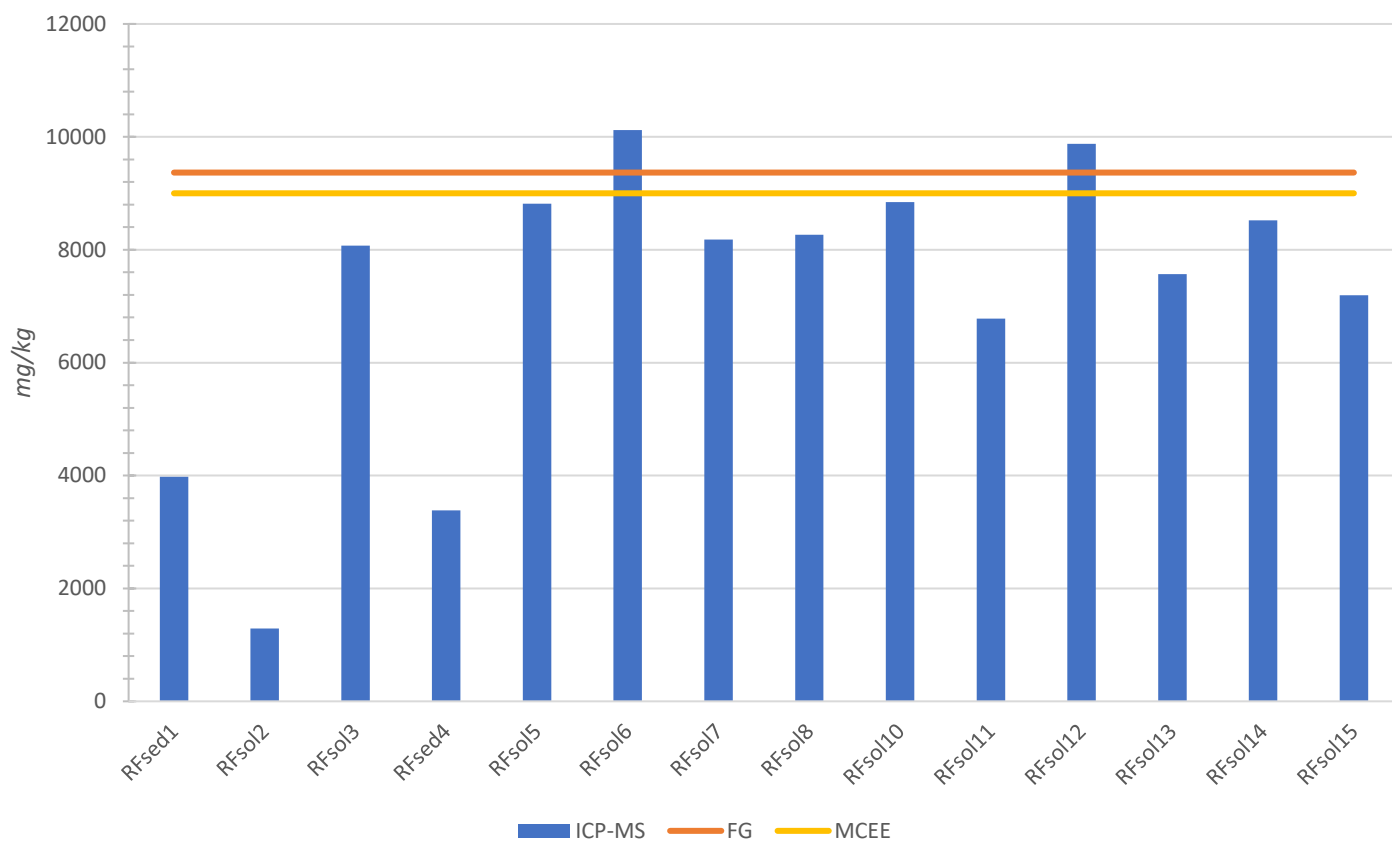
### Ferro



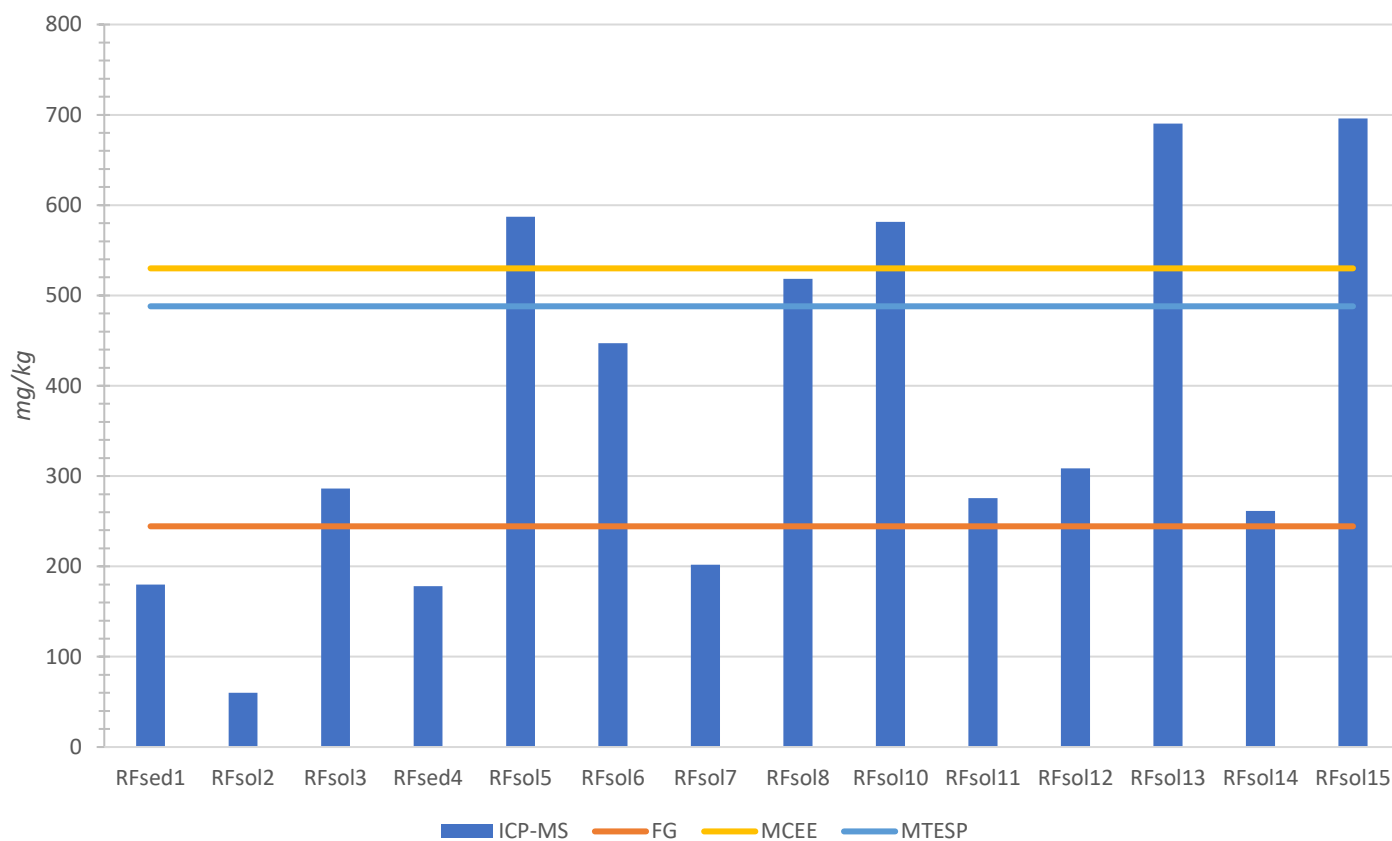
### Potássio



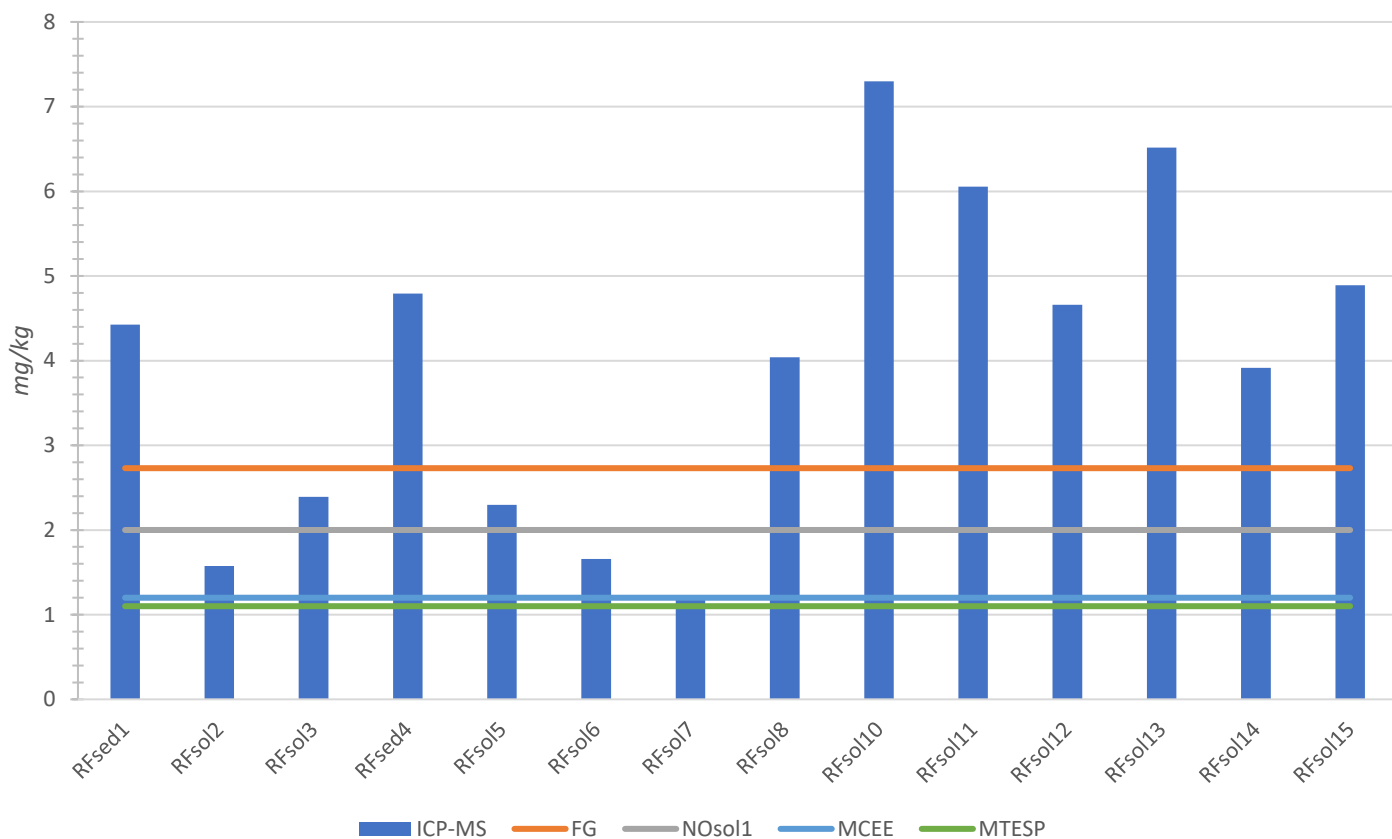
## Magnésio



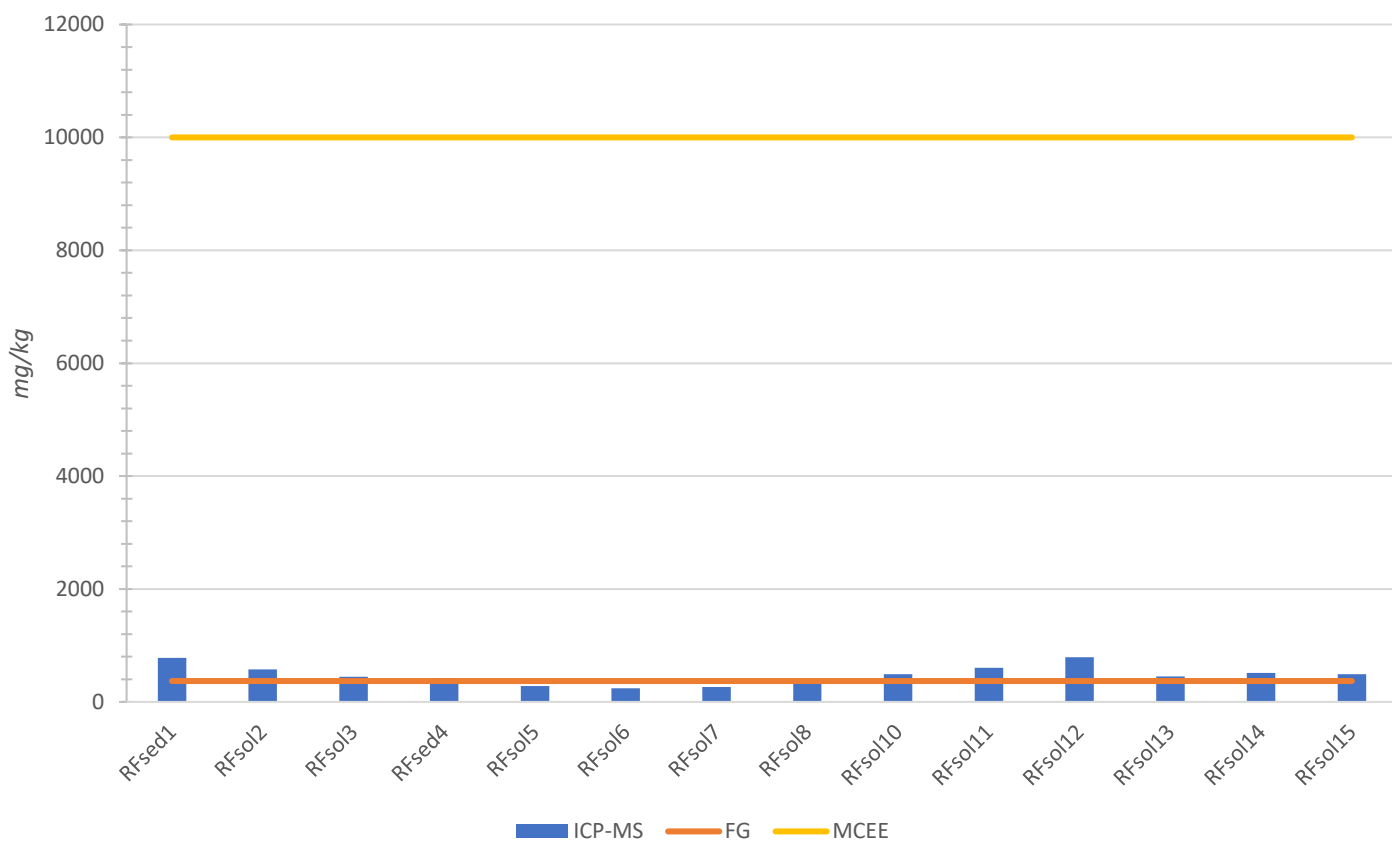
## Manganês



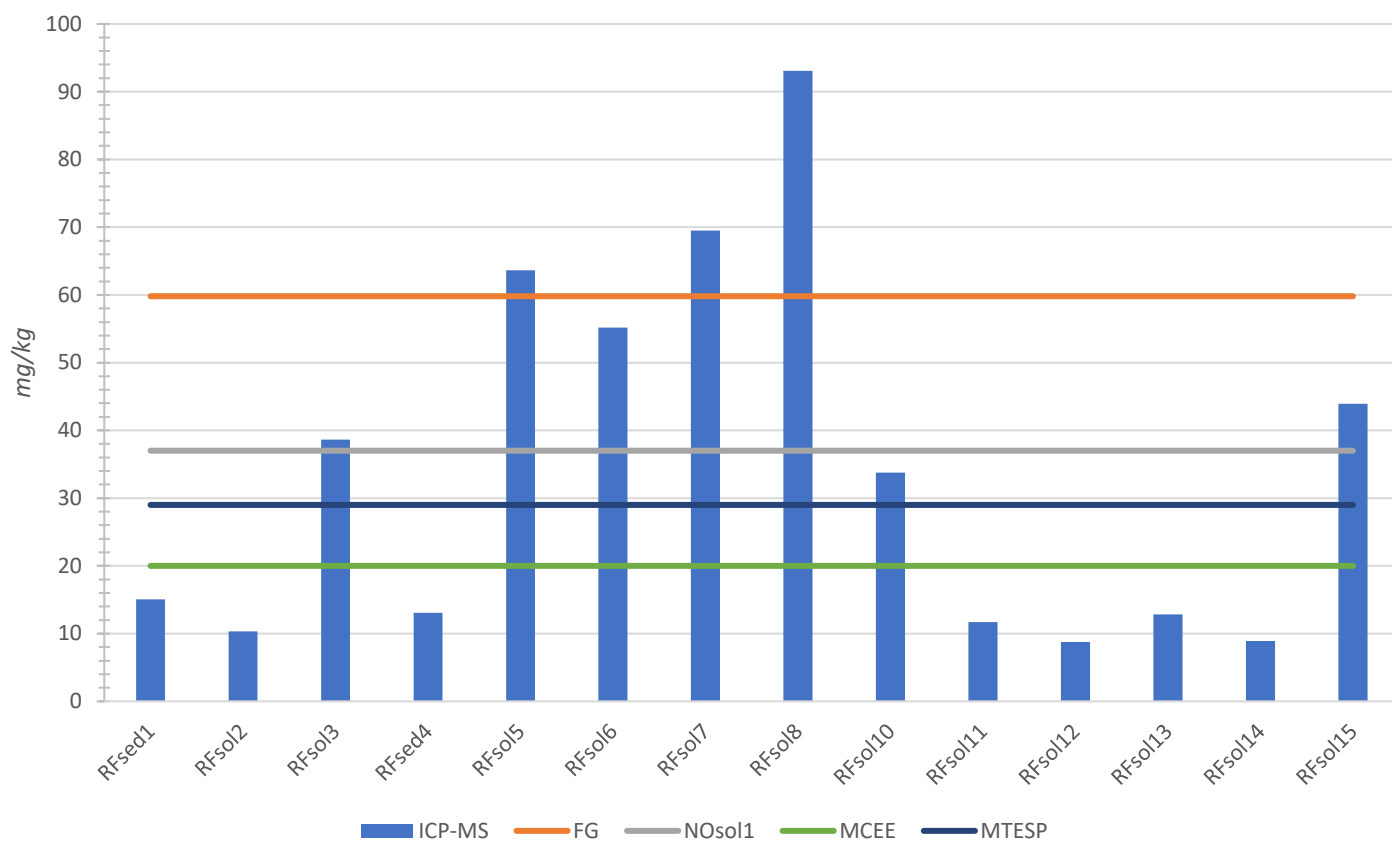
### Molibdénio



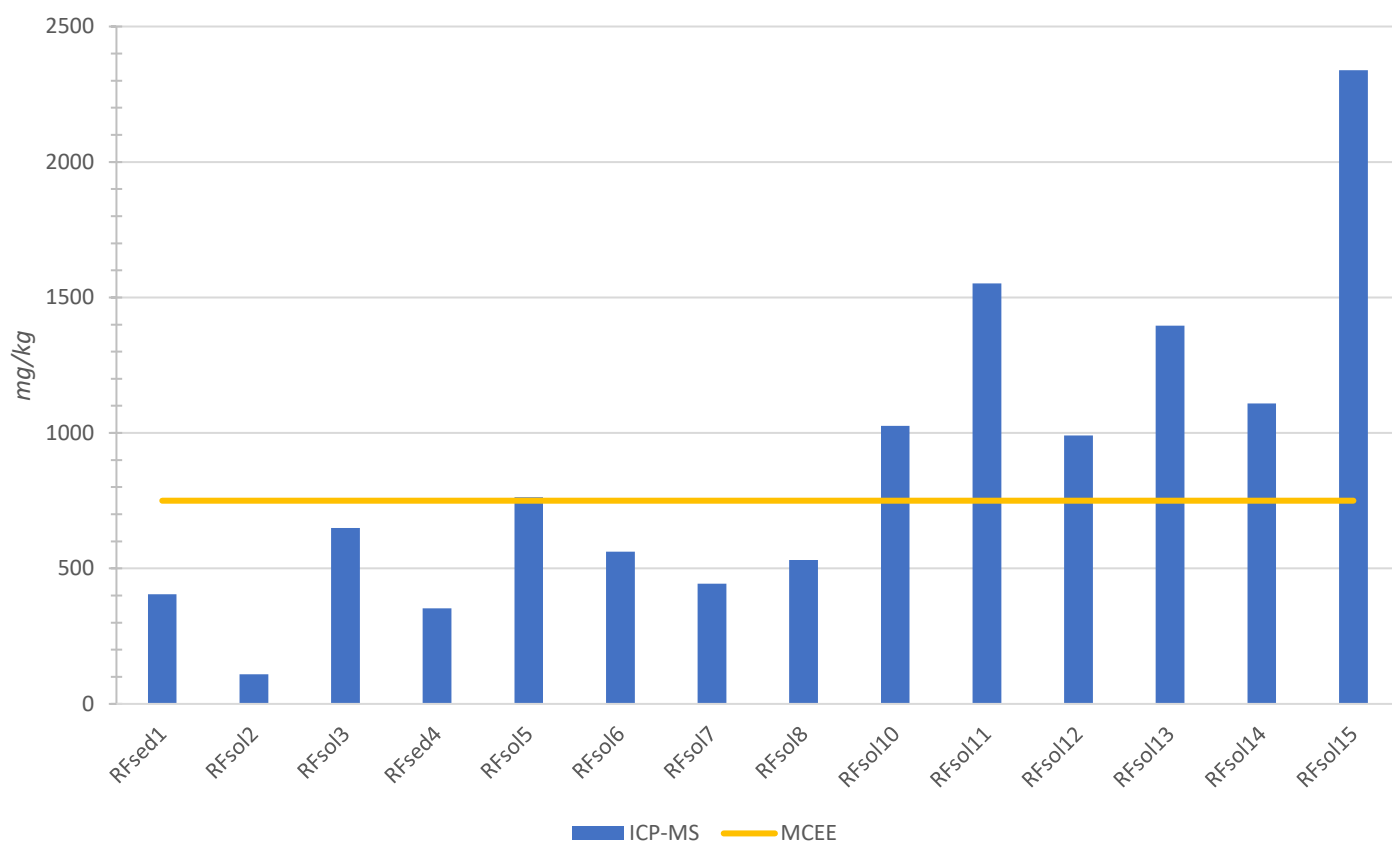
### Sódio



## Níquel

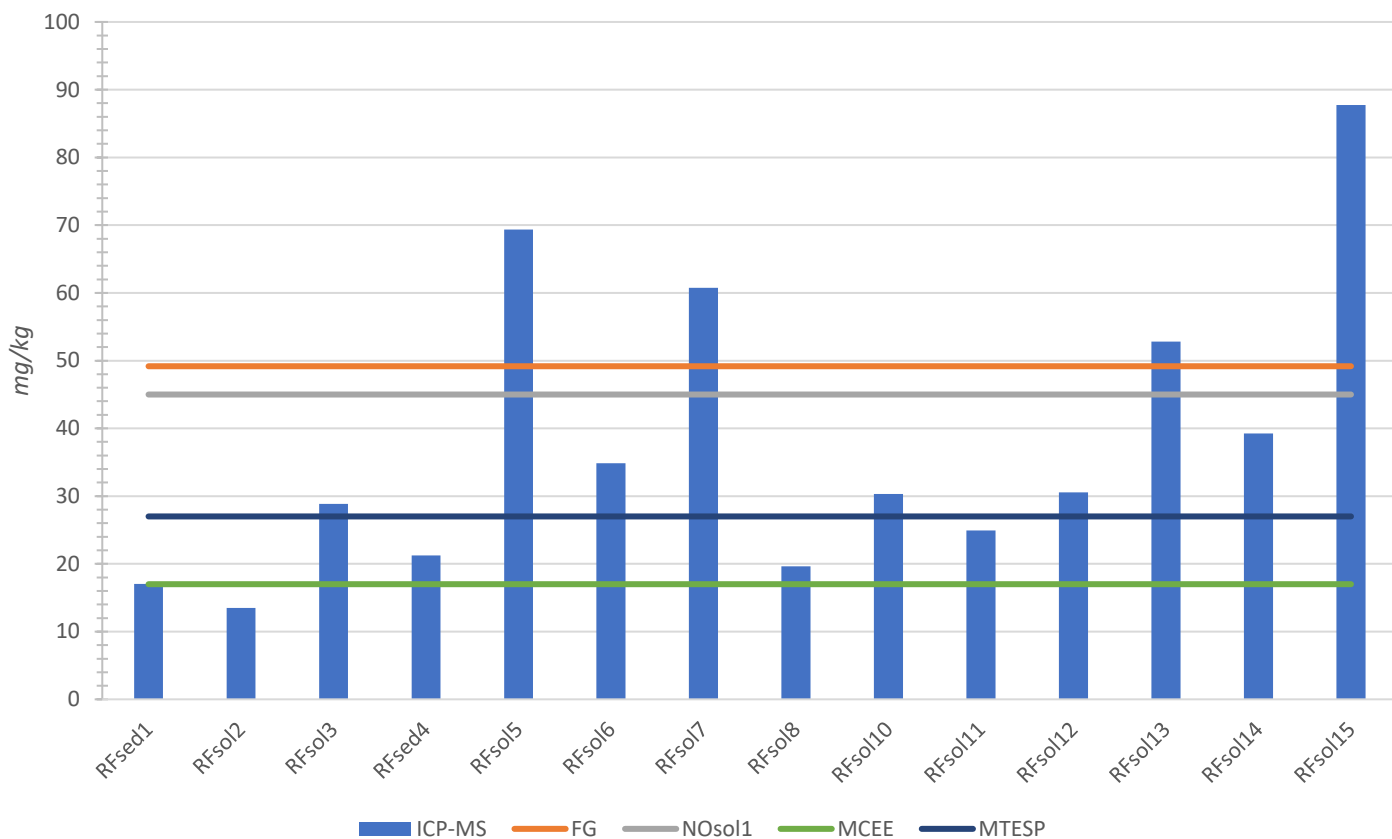


## Fósforo

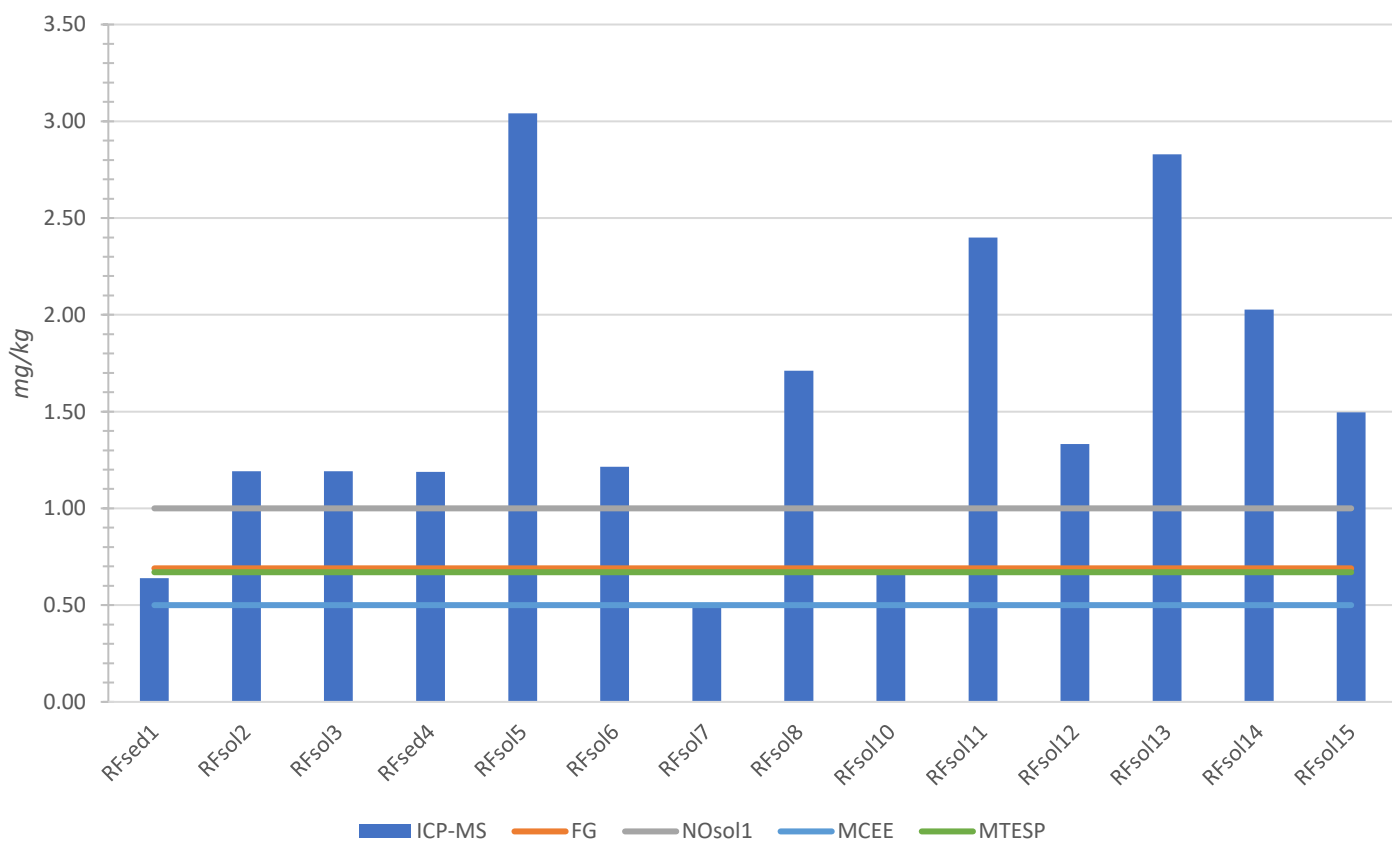




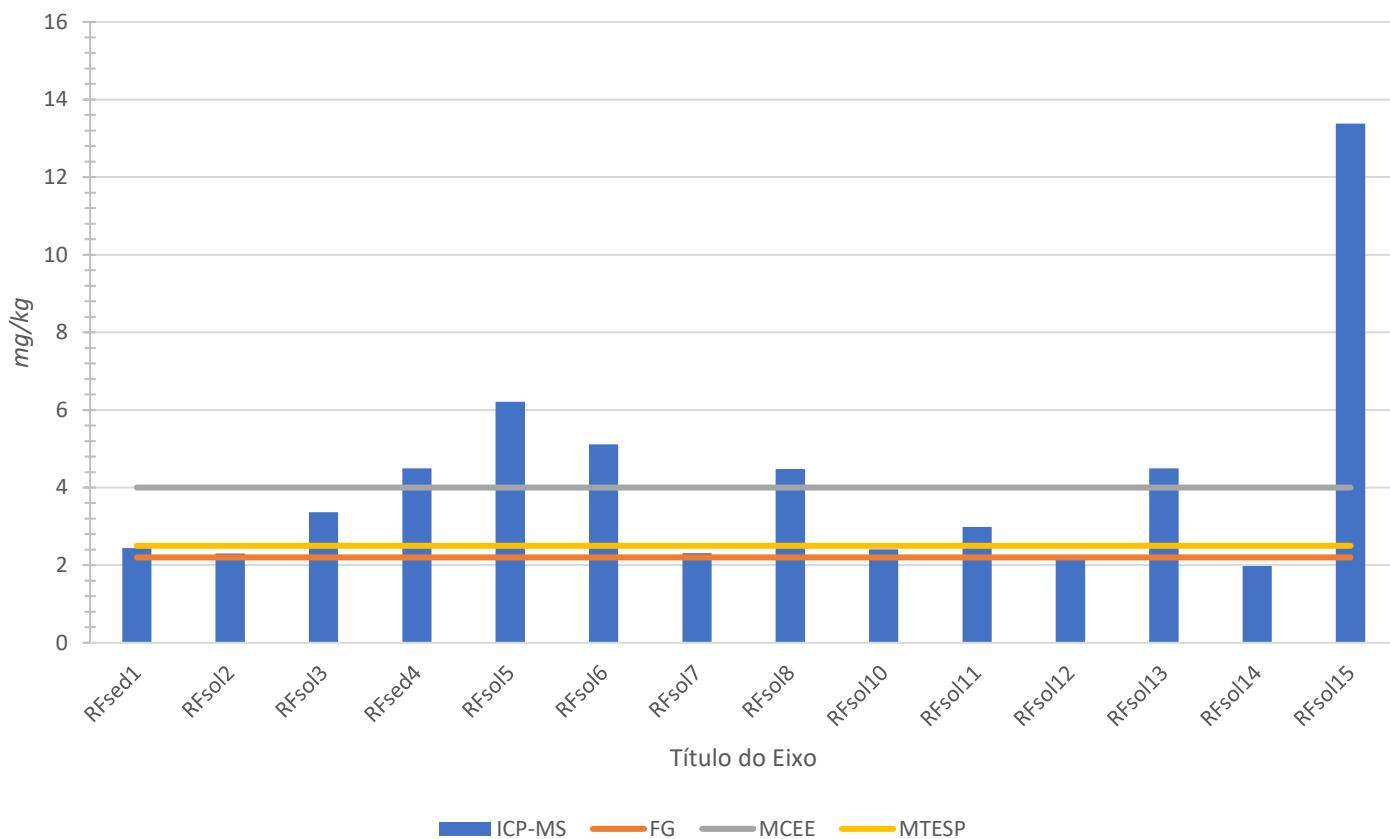
### Chumbo



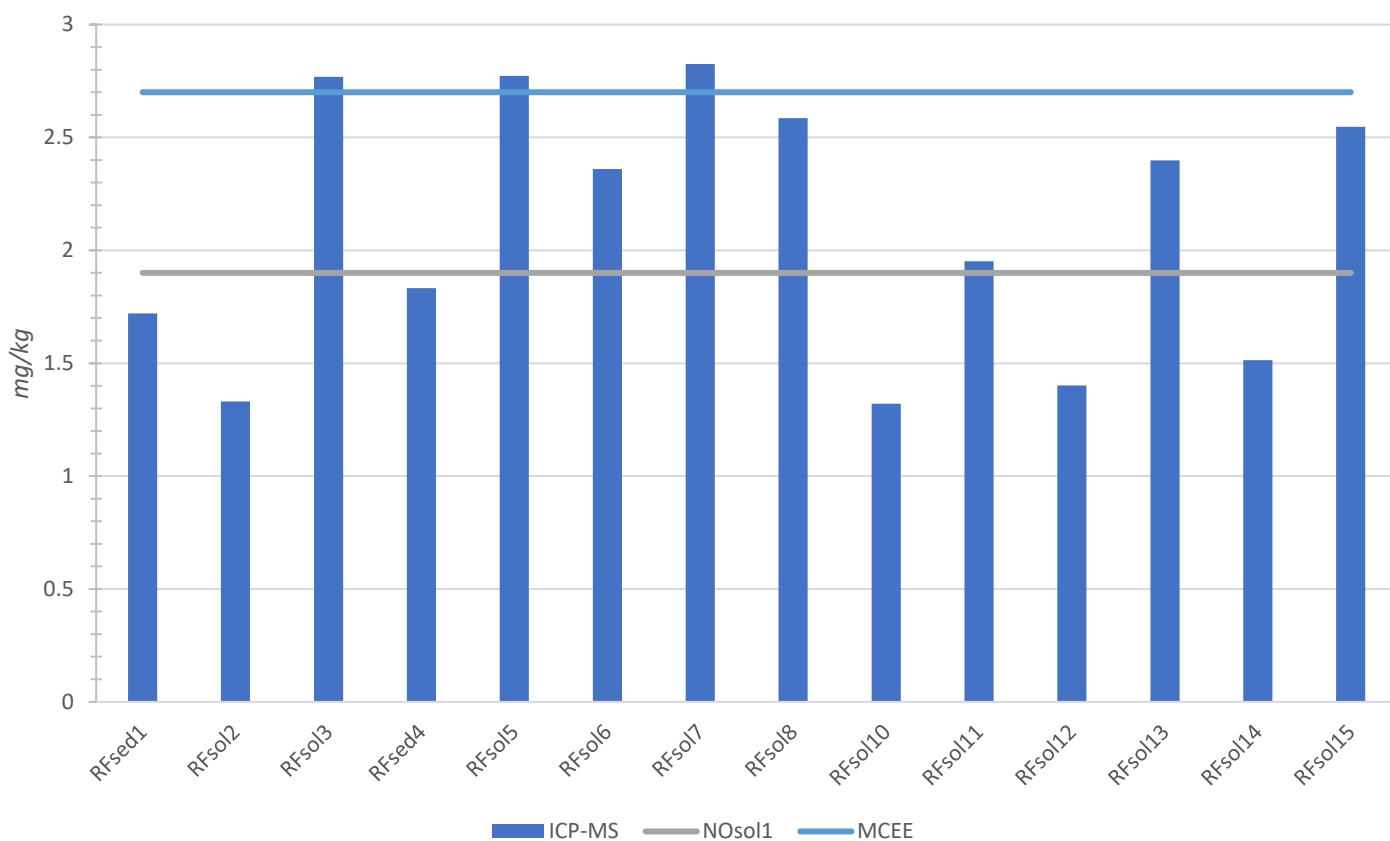
### Antimónio



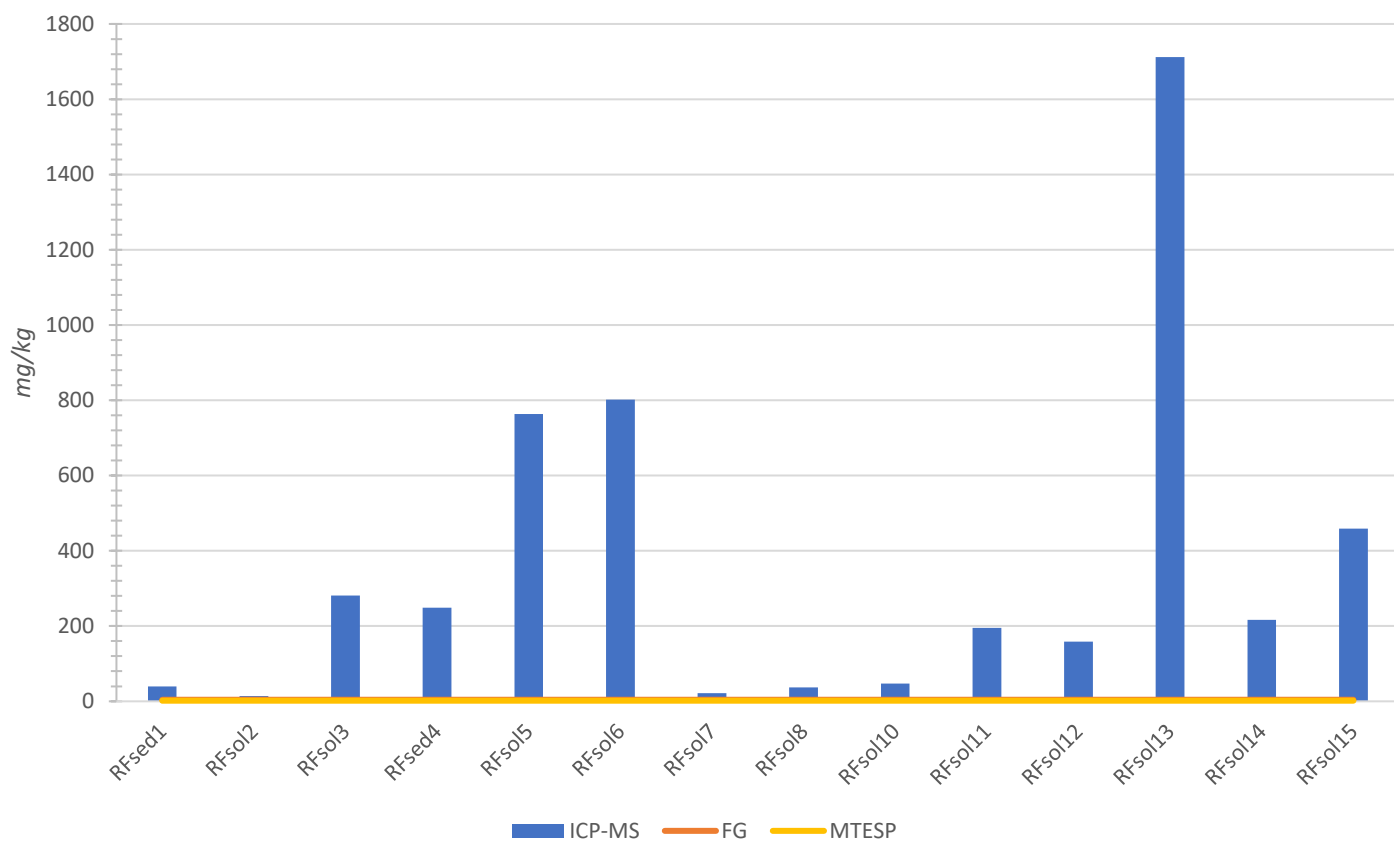
## Estanho



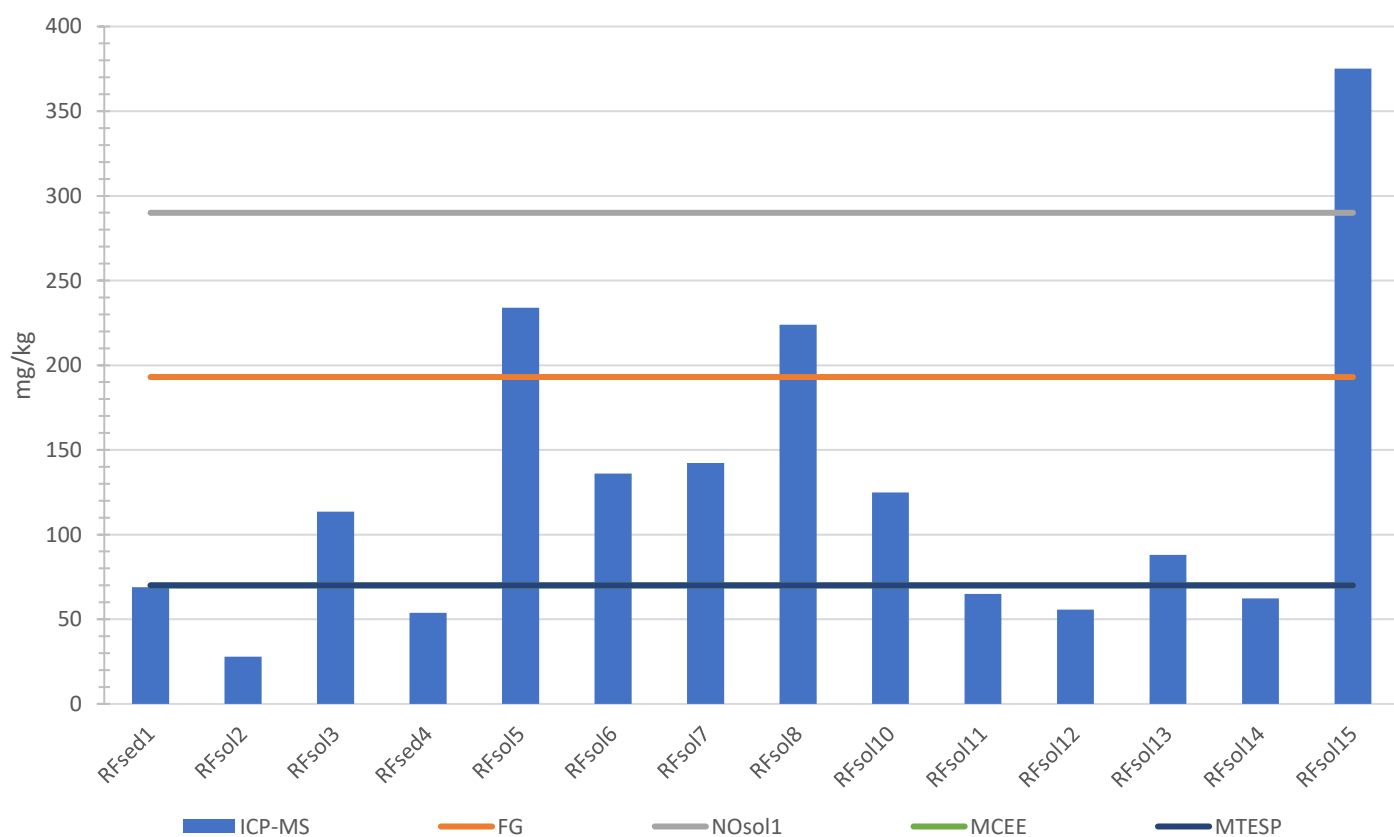
## Urânio



### Tungsténio



### Zinco





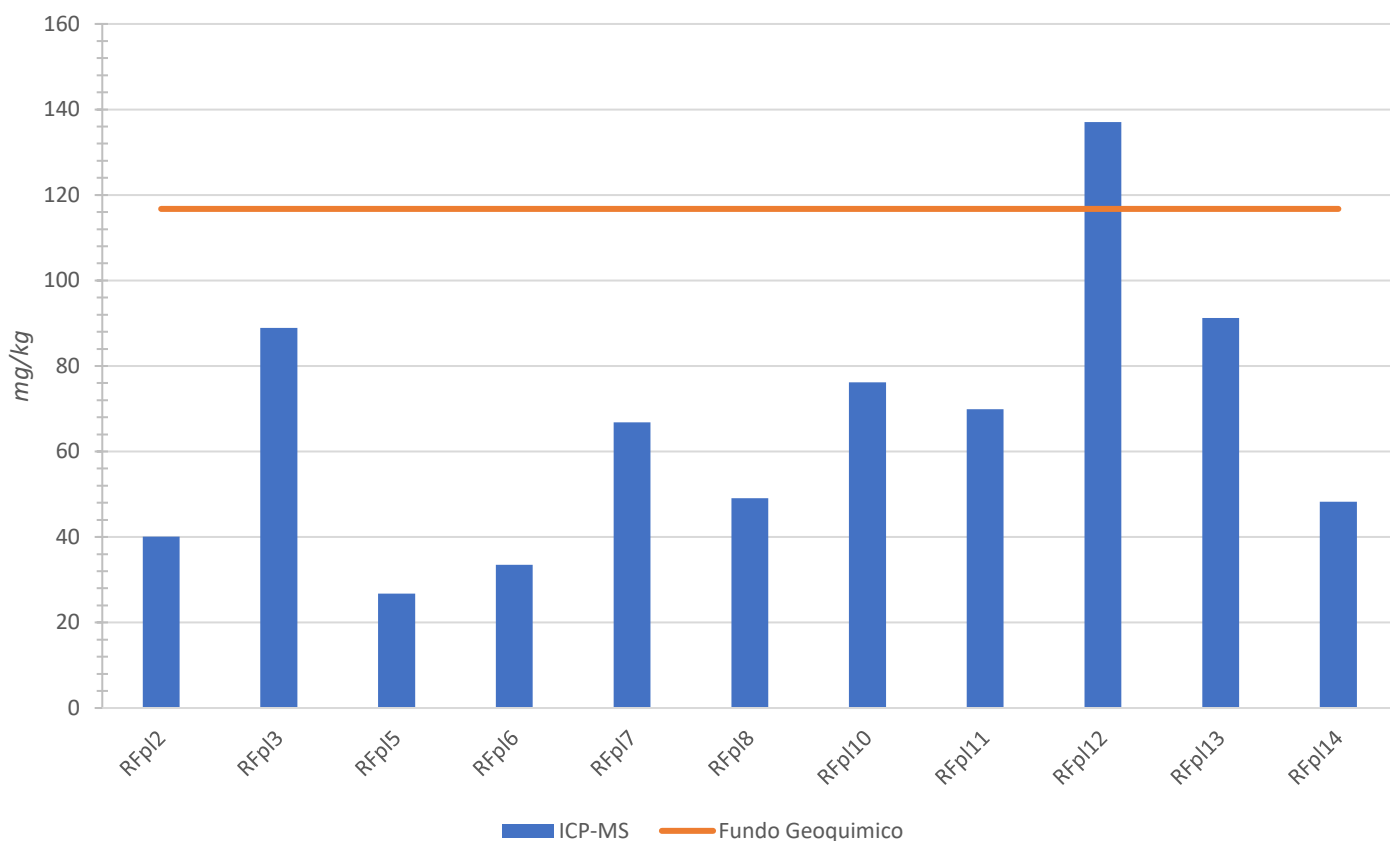
## Anexos IV

---

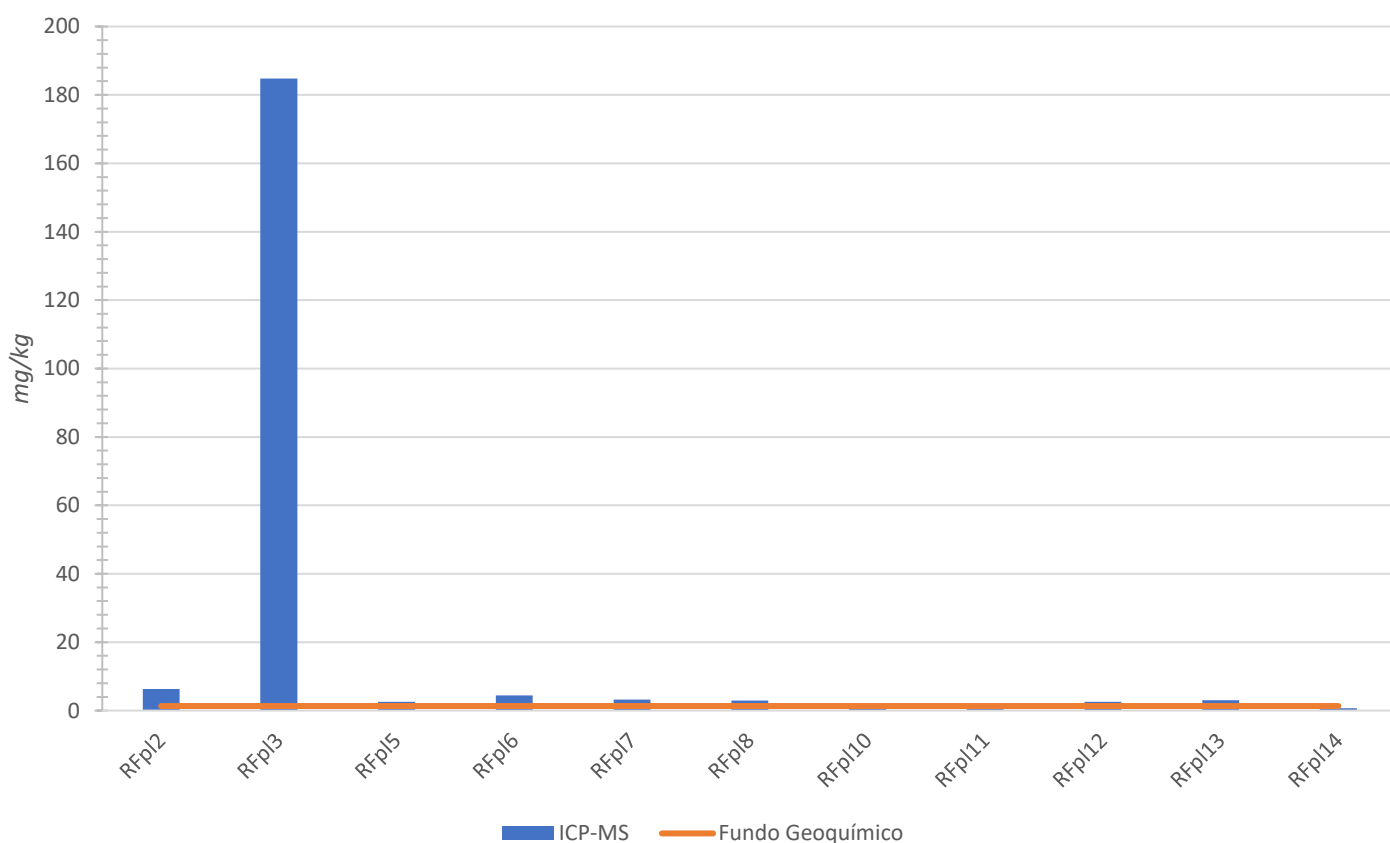
# Gráficos da análise química para as amostras de plantas



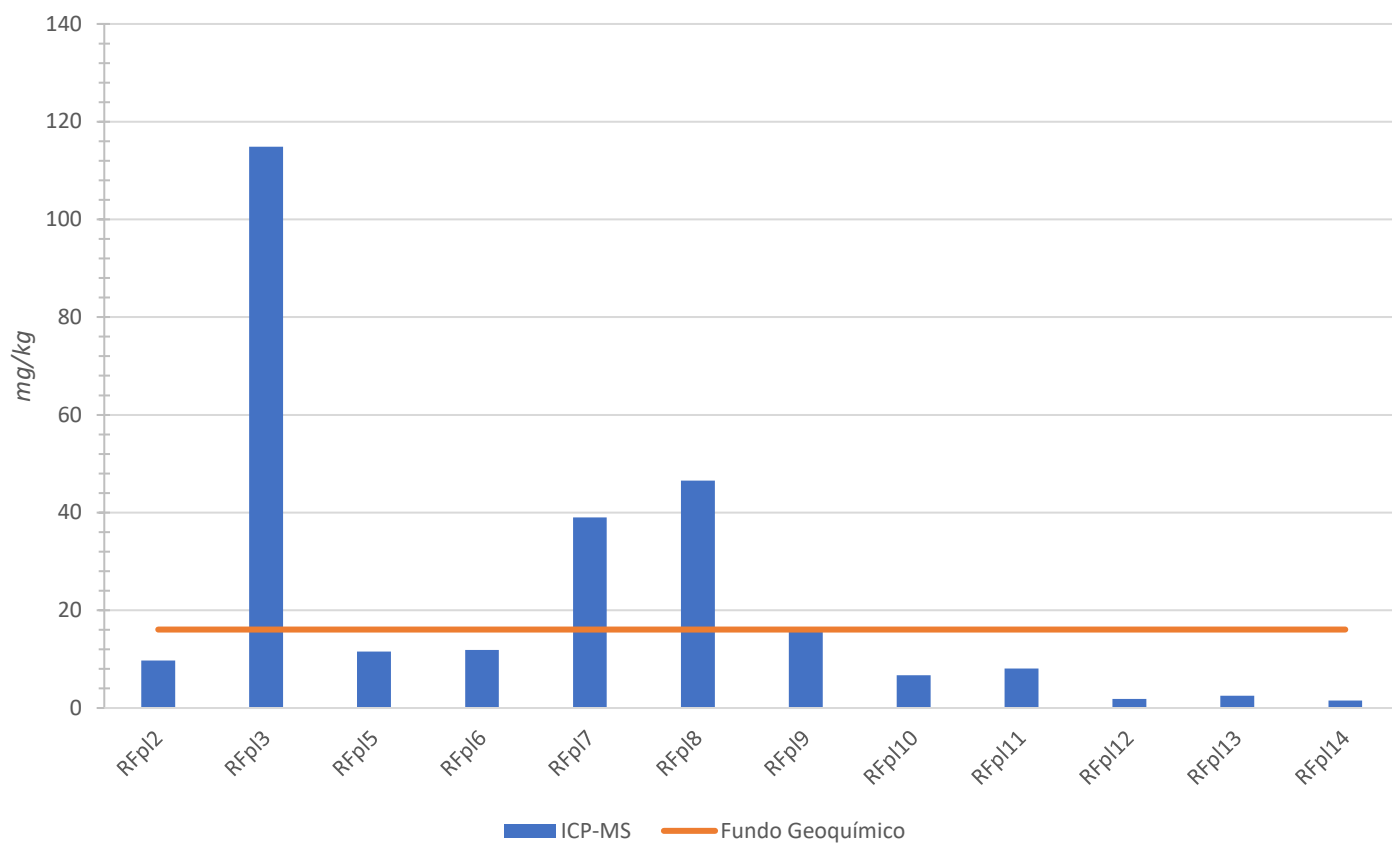
### Alumínio



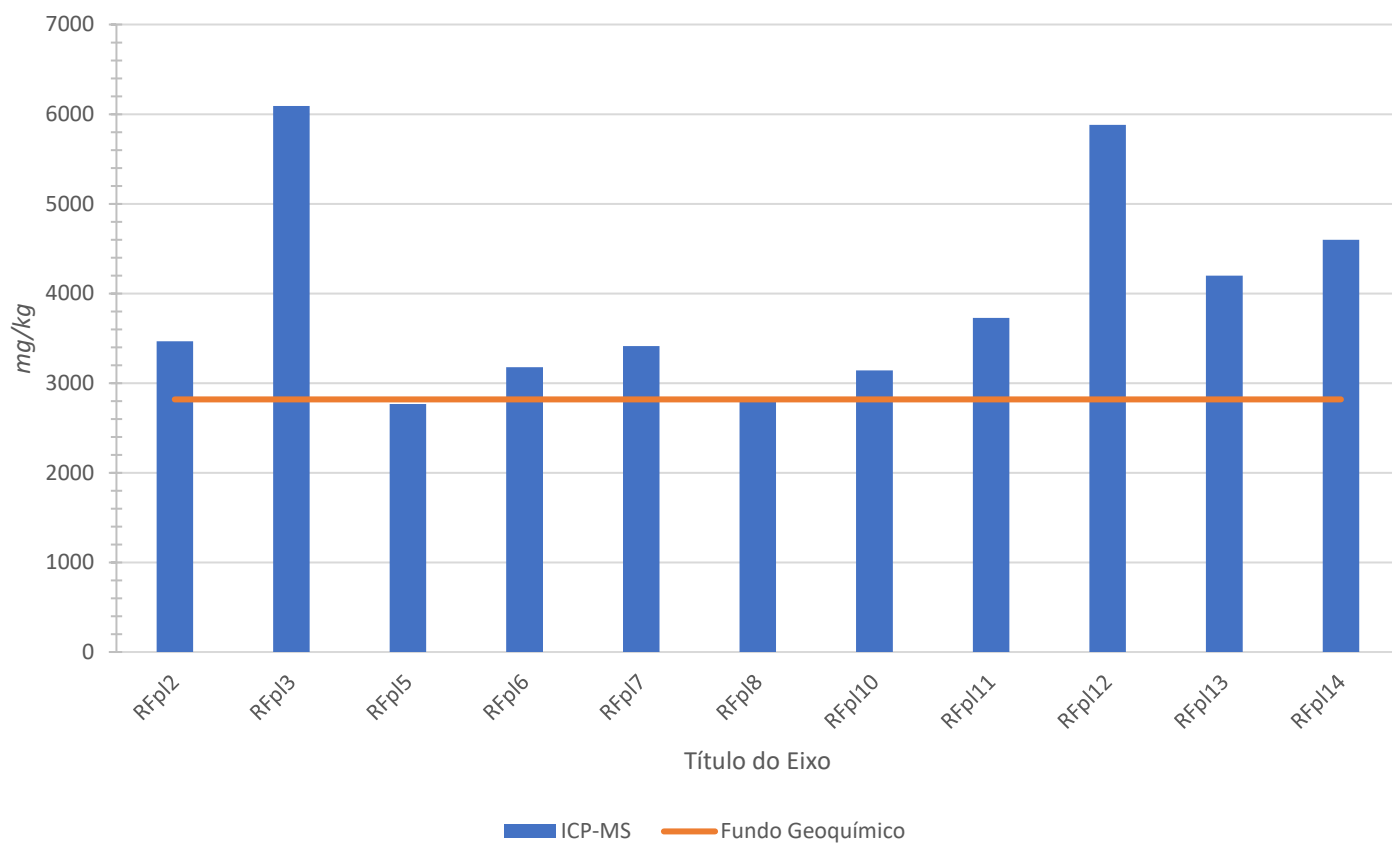
### Arsénio



## Bário

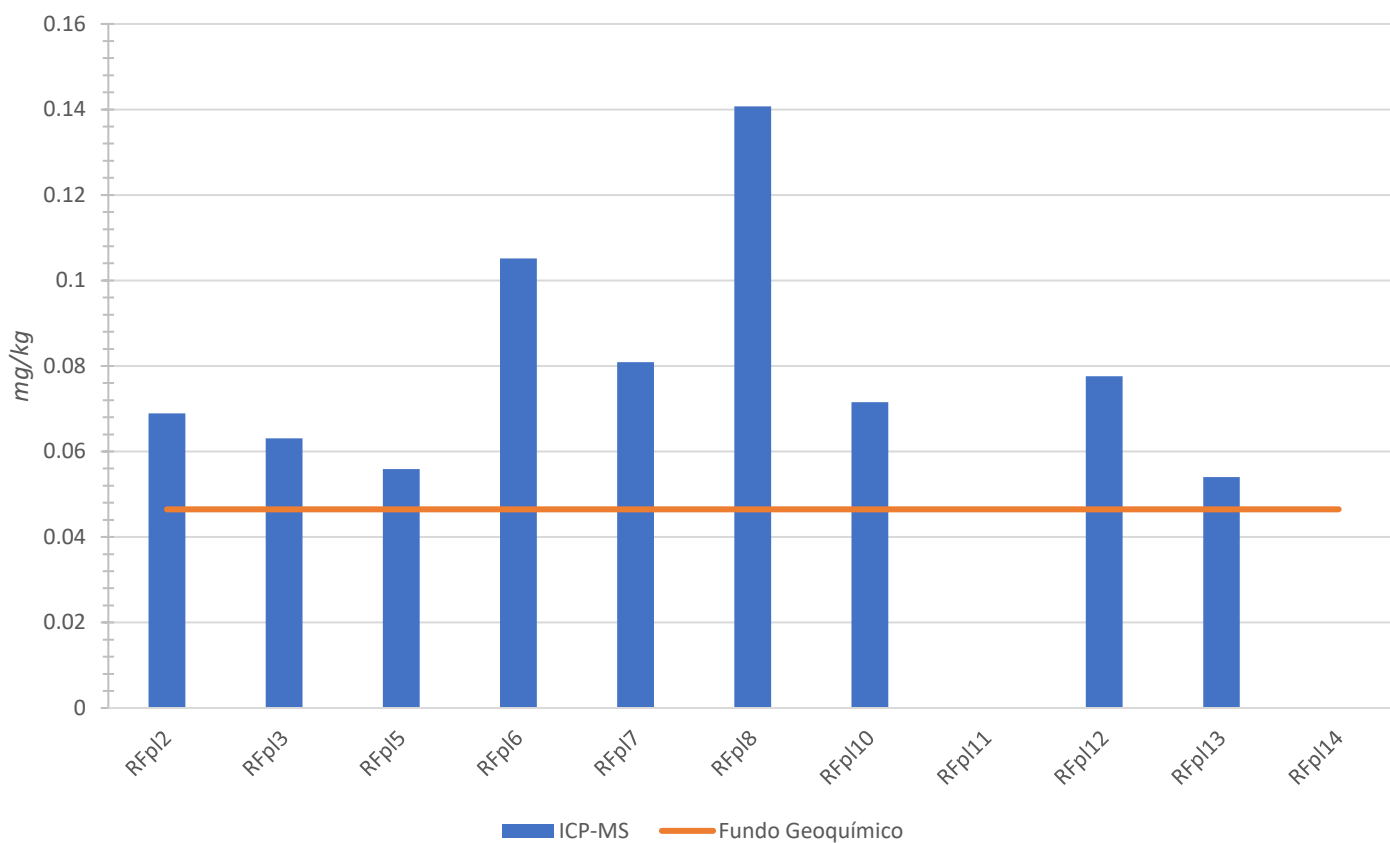


## Cálcio

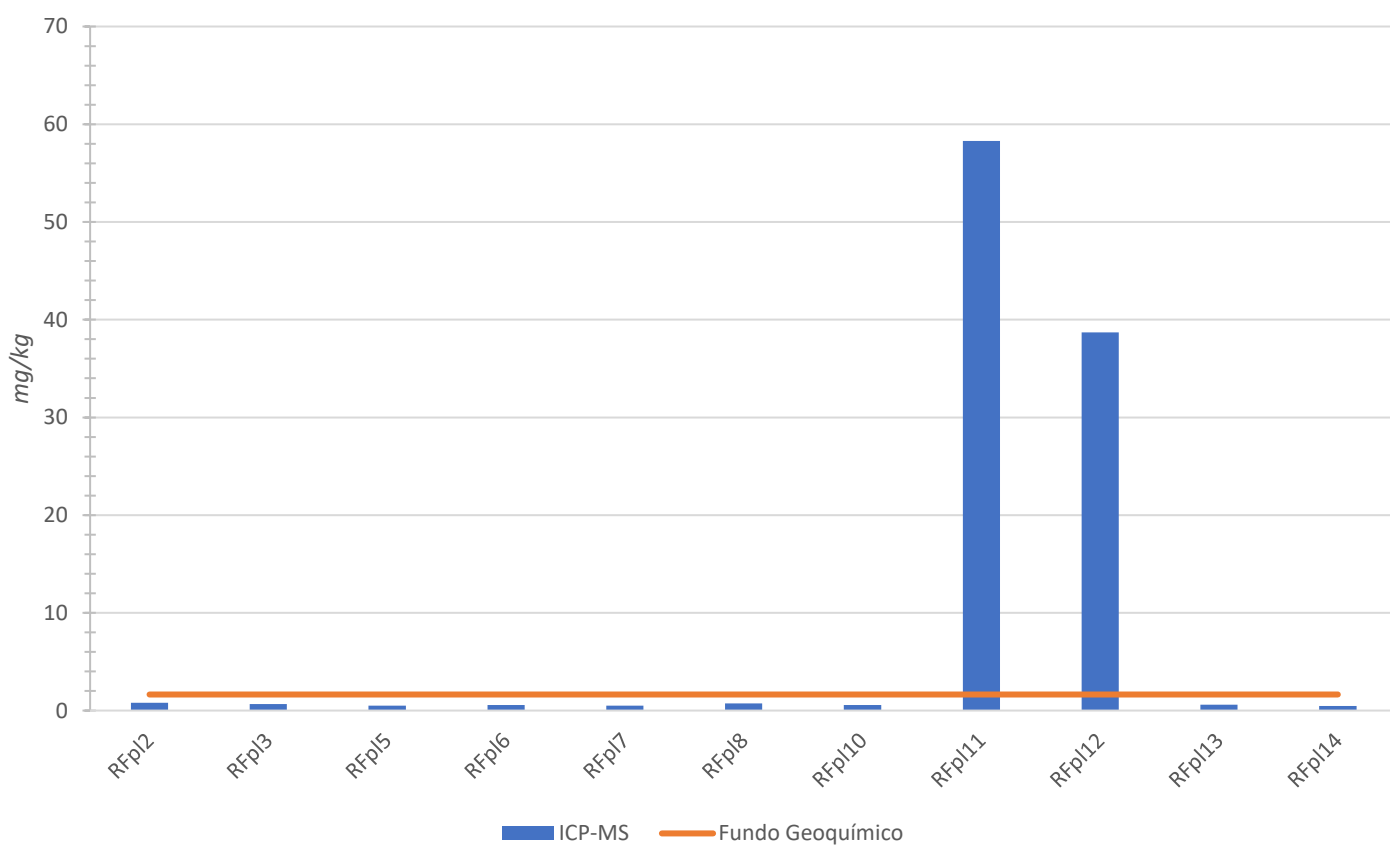




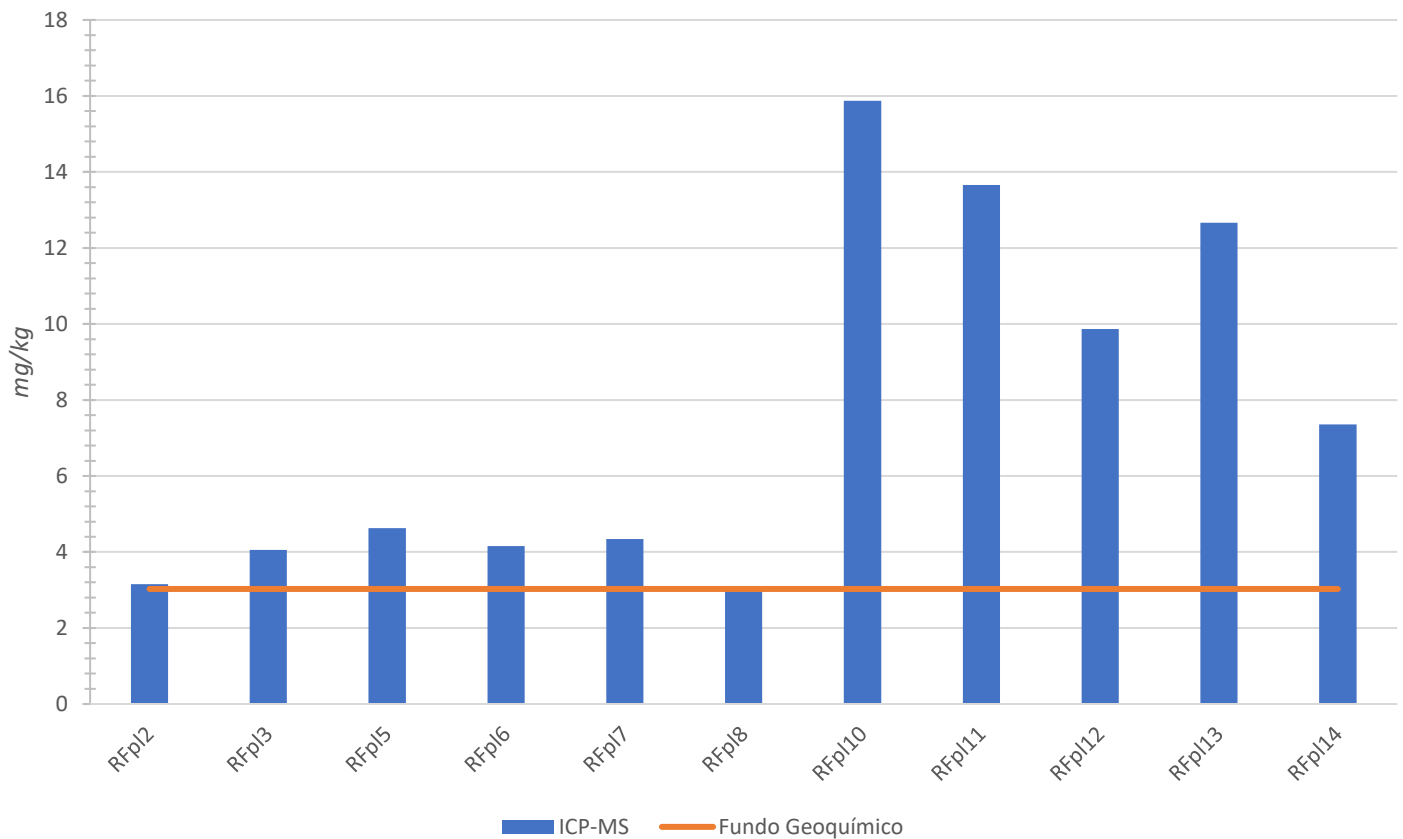
### Cobalto



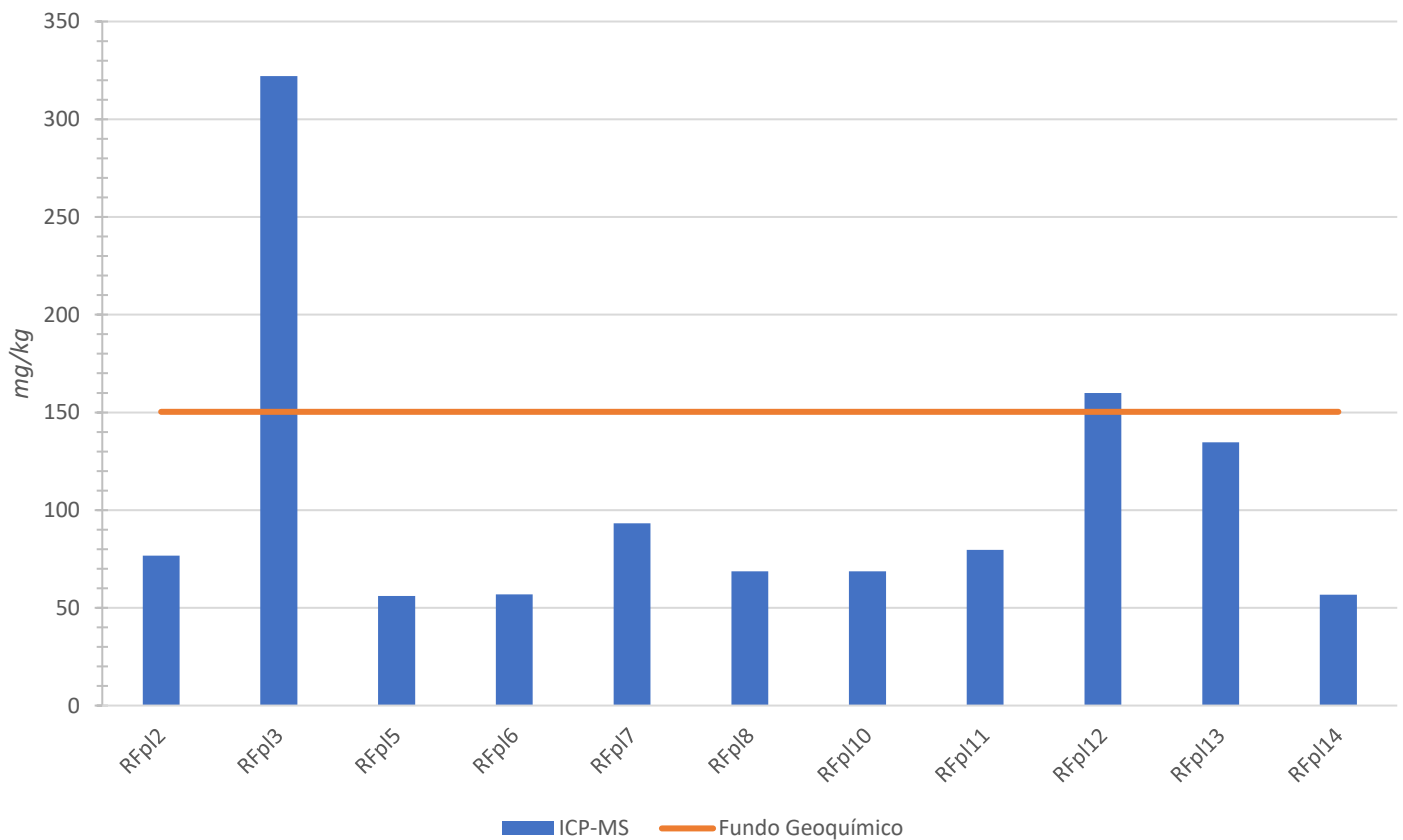
### Crómio



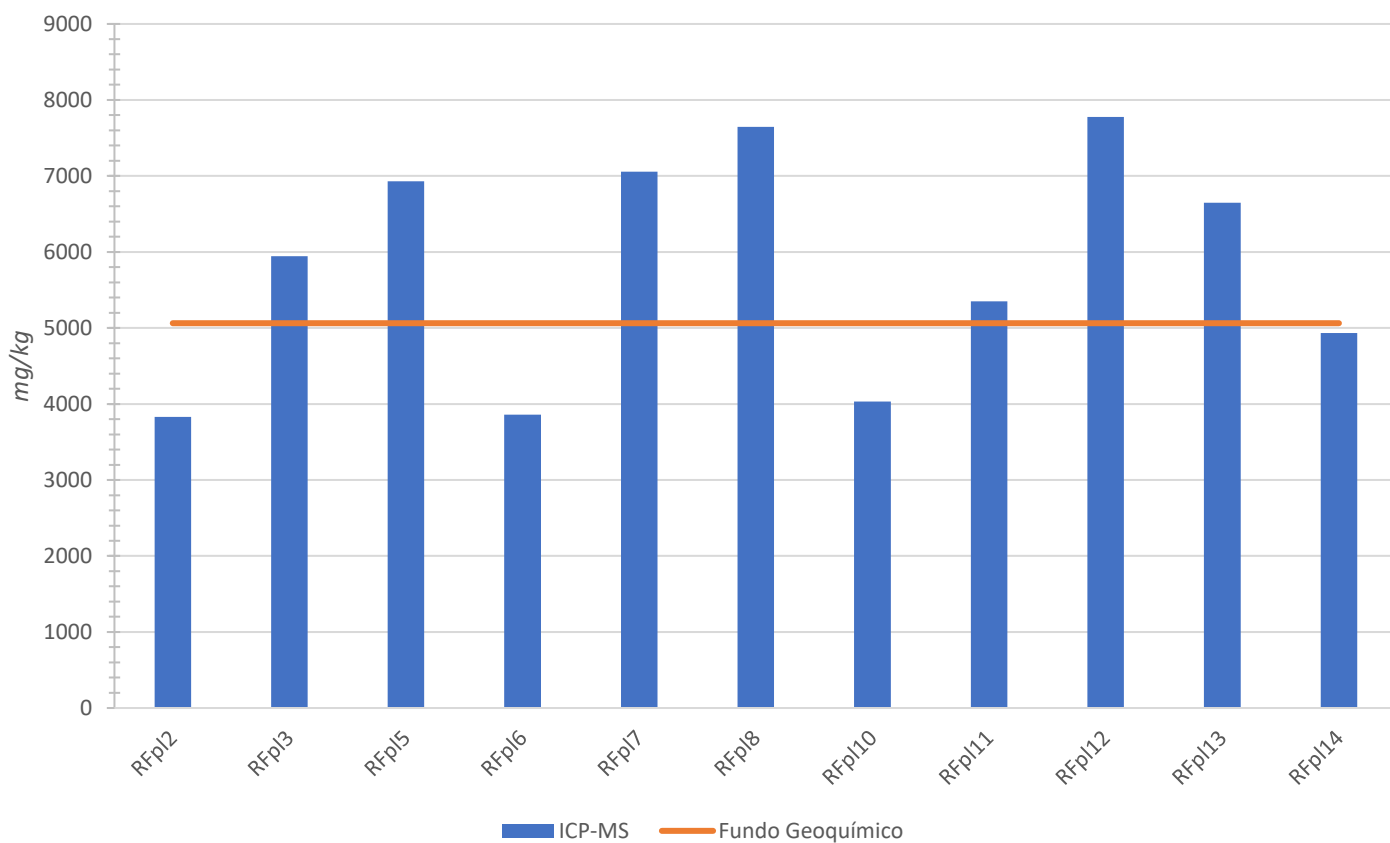
## Cobre



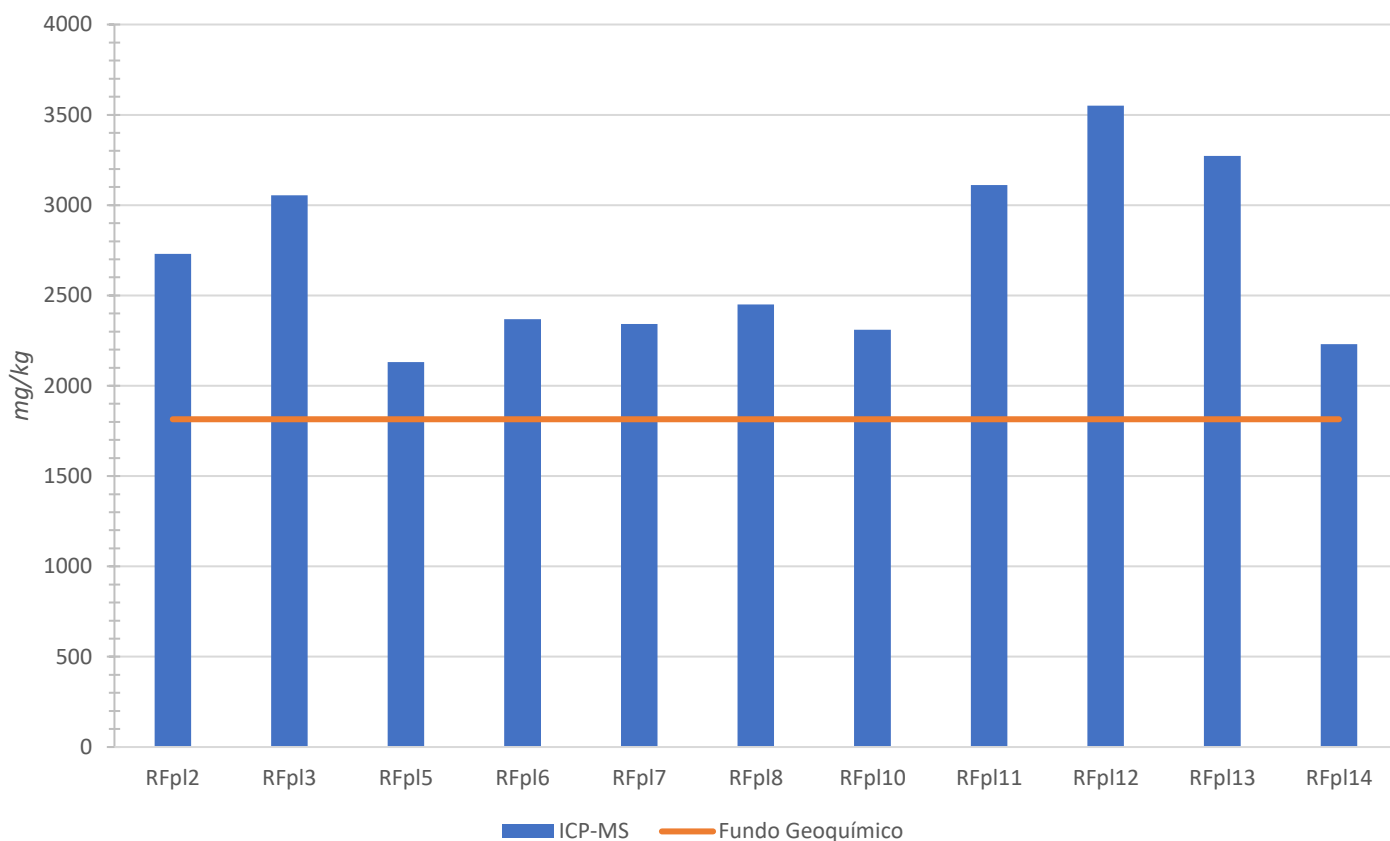
## Ferro



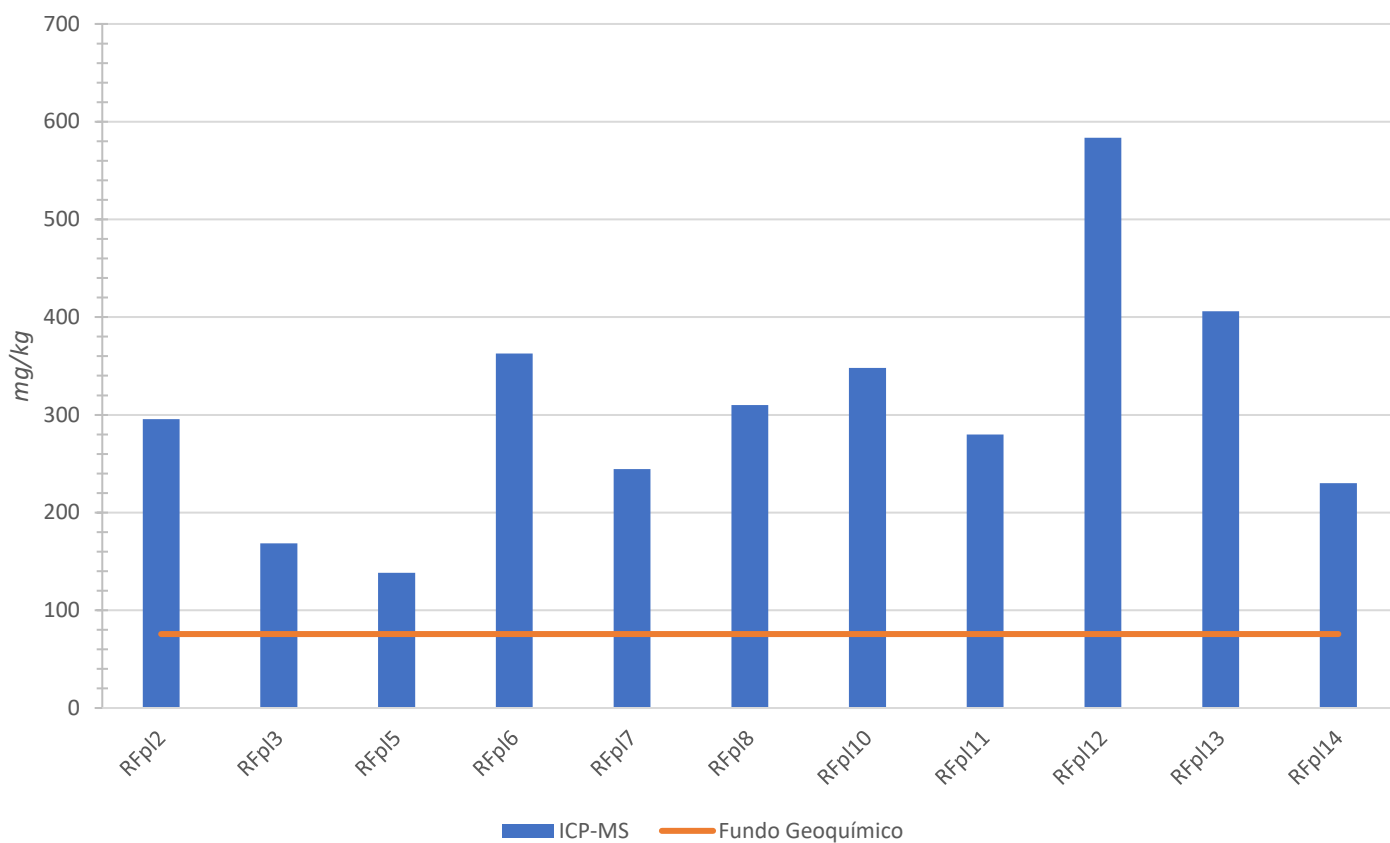
### Potássio



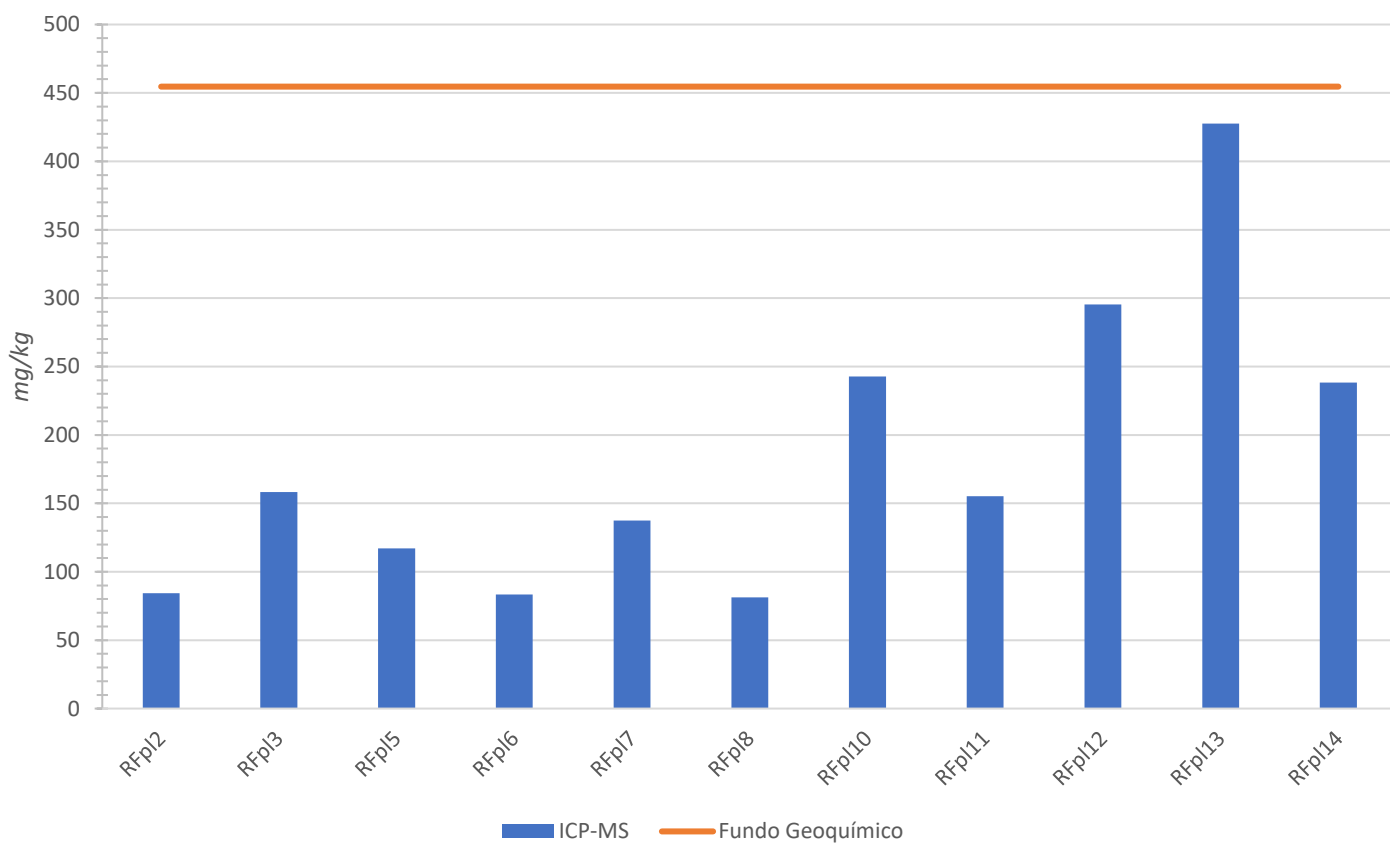
### Magnésio



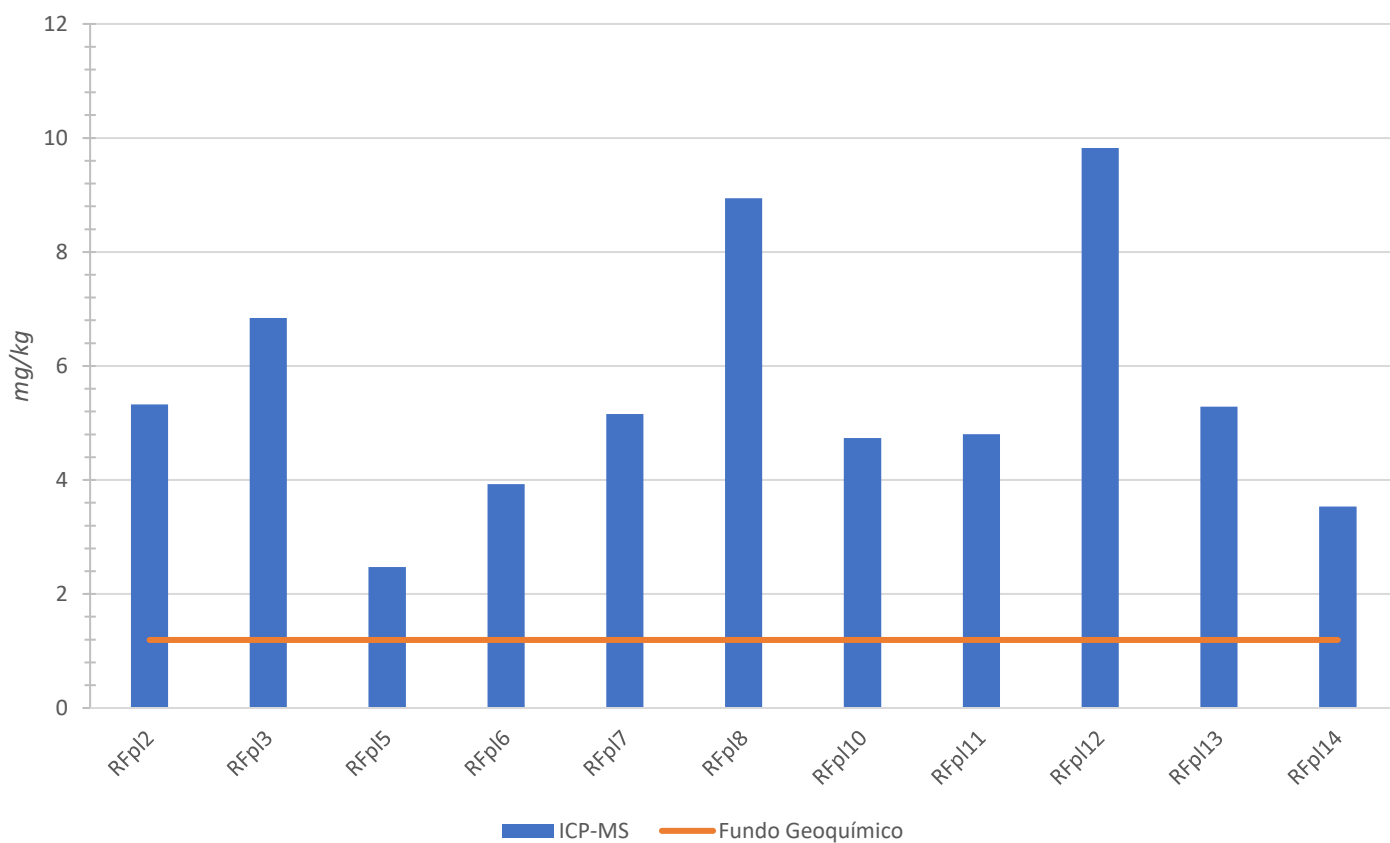
## Manganês



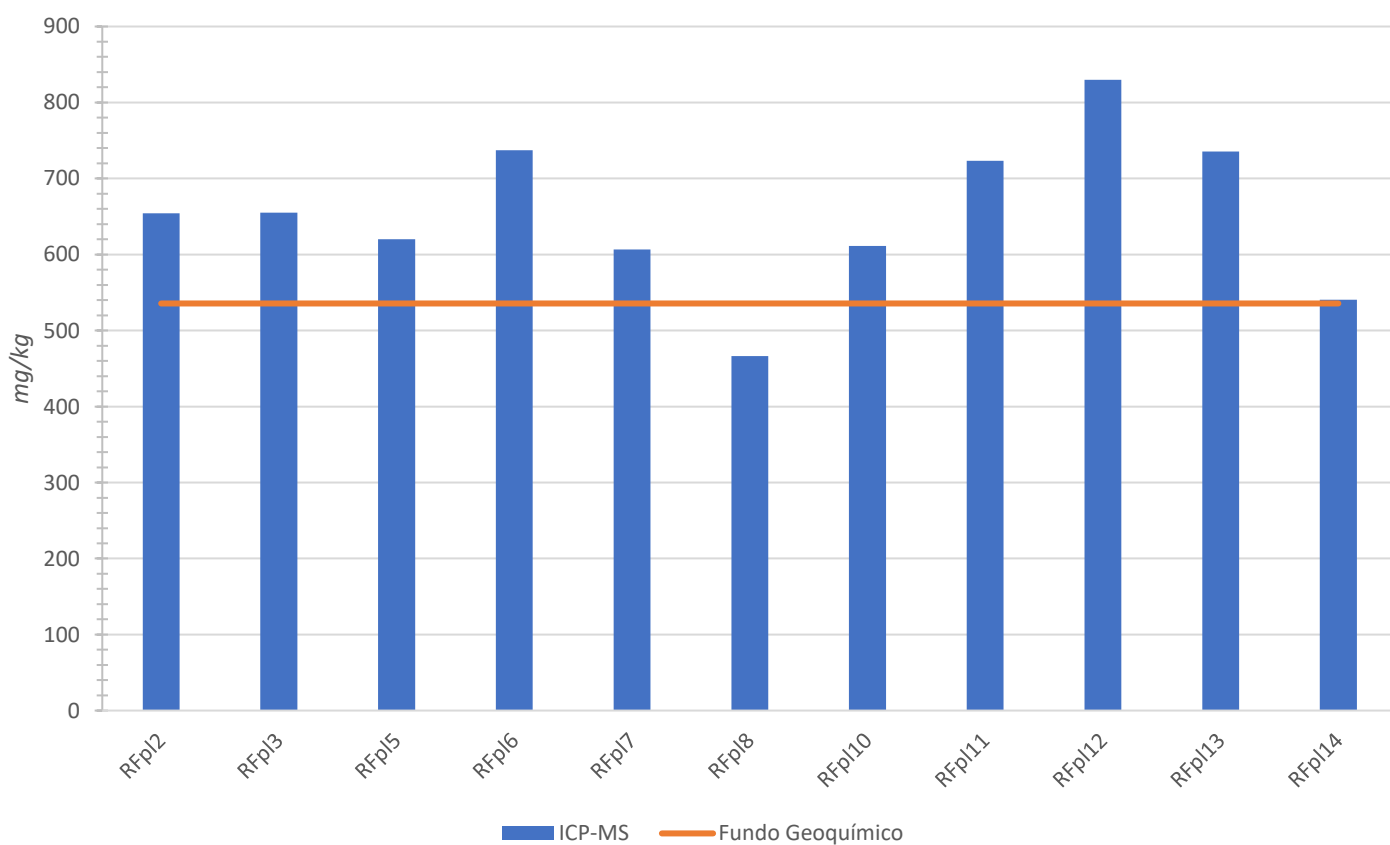
## Sódio



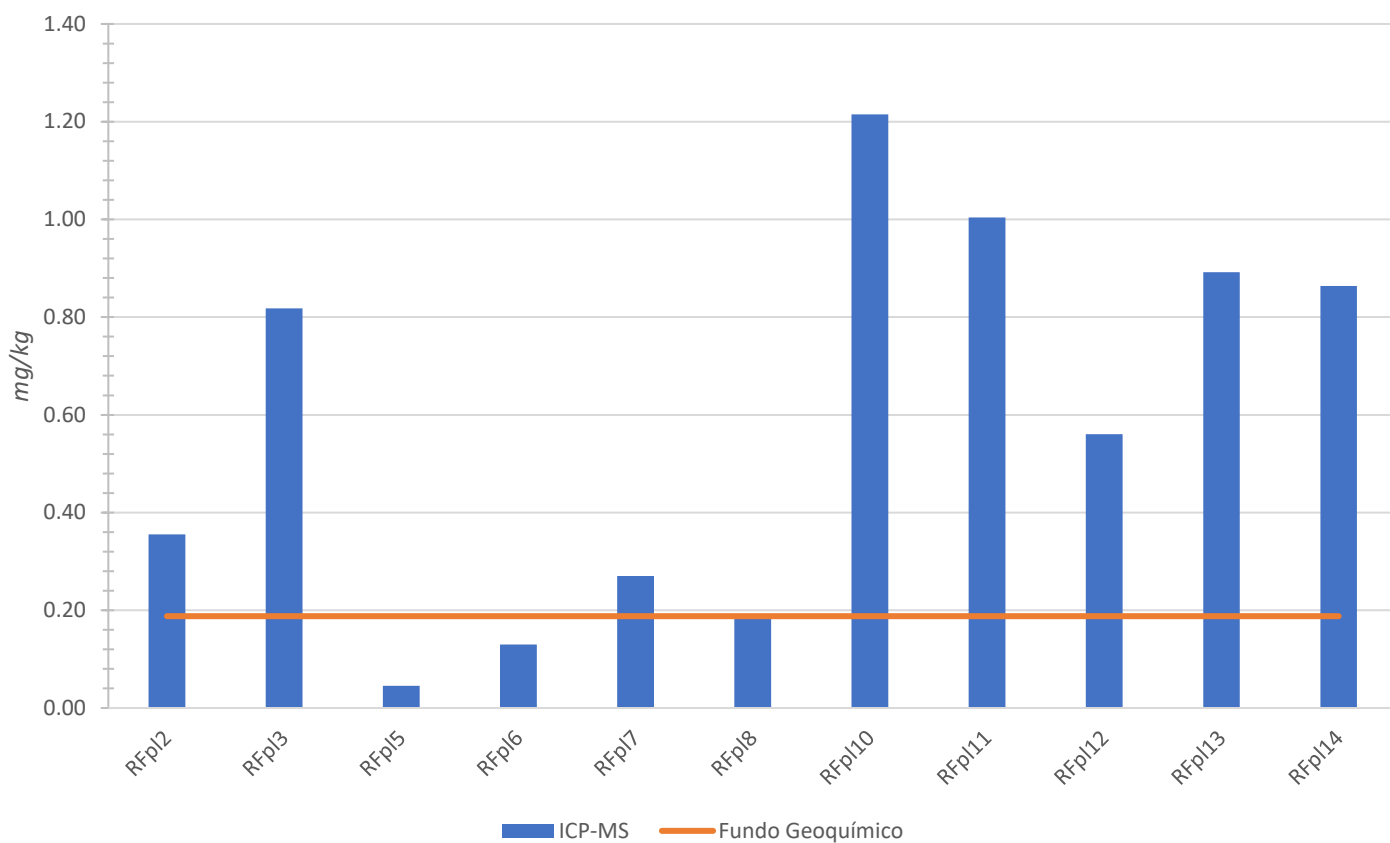
### Níquel



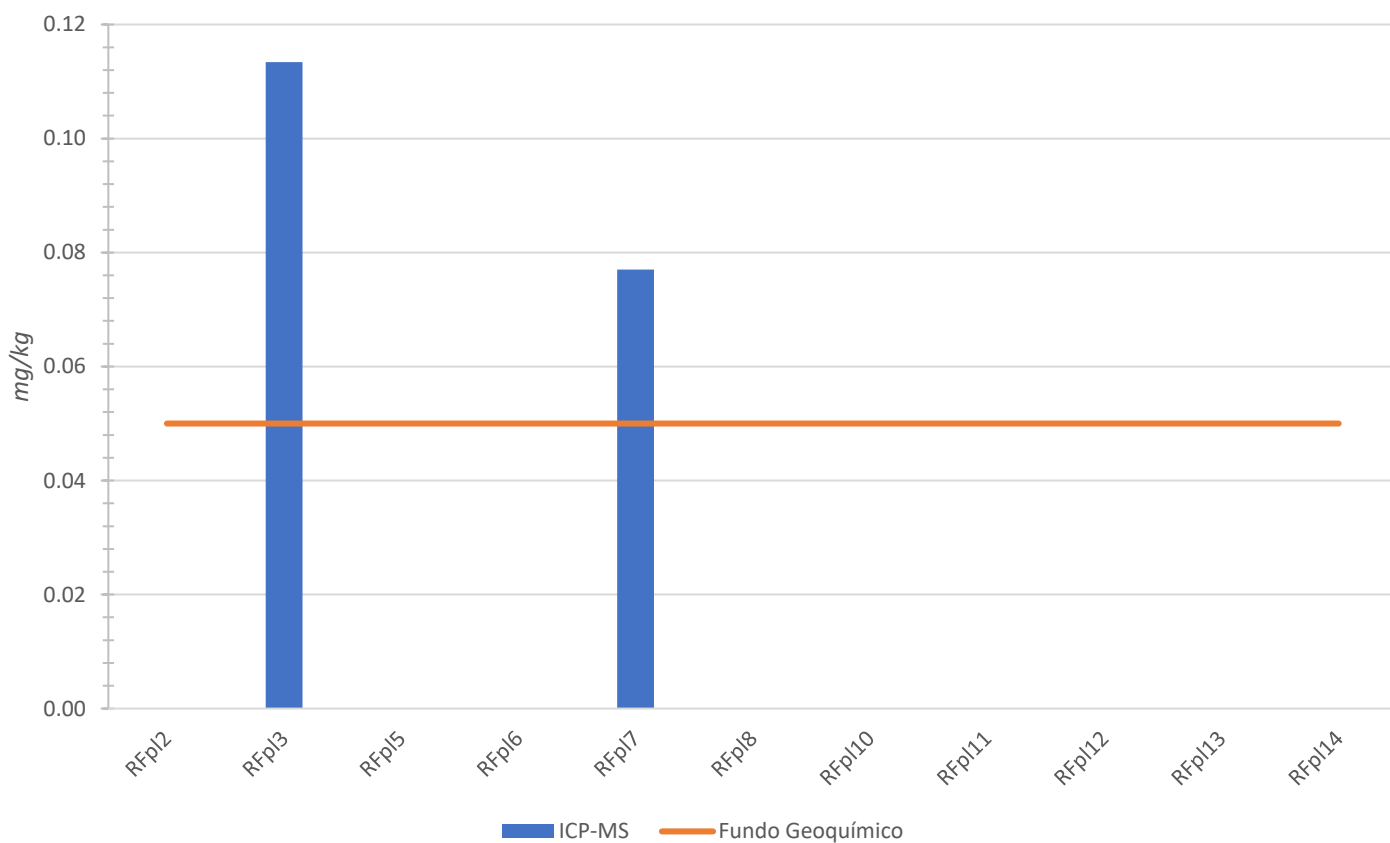
### Fósforo



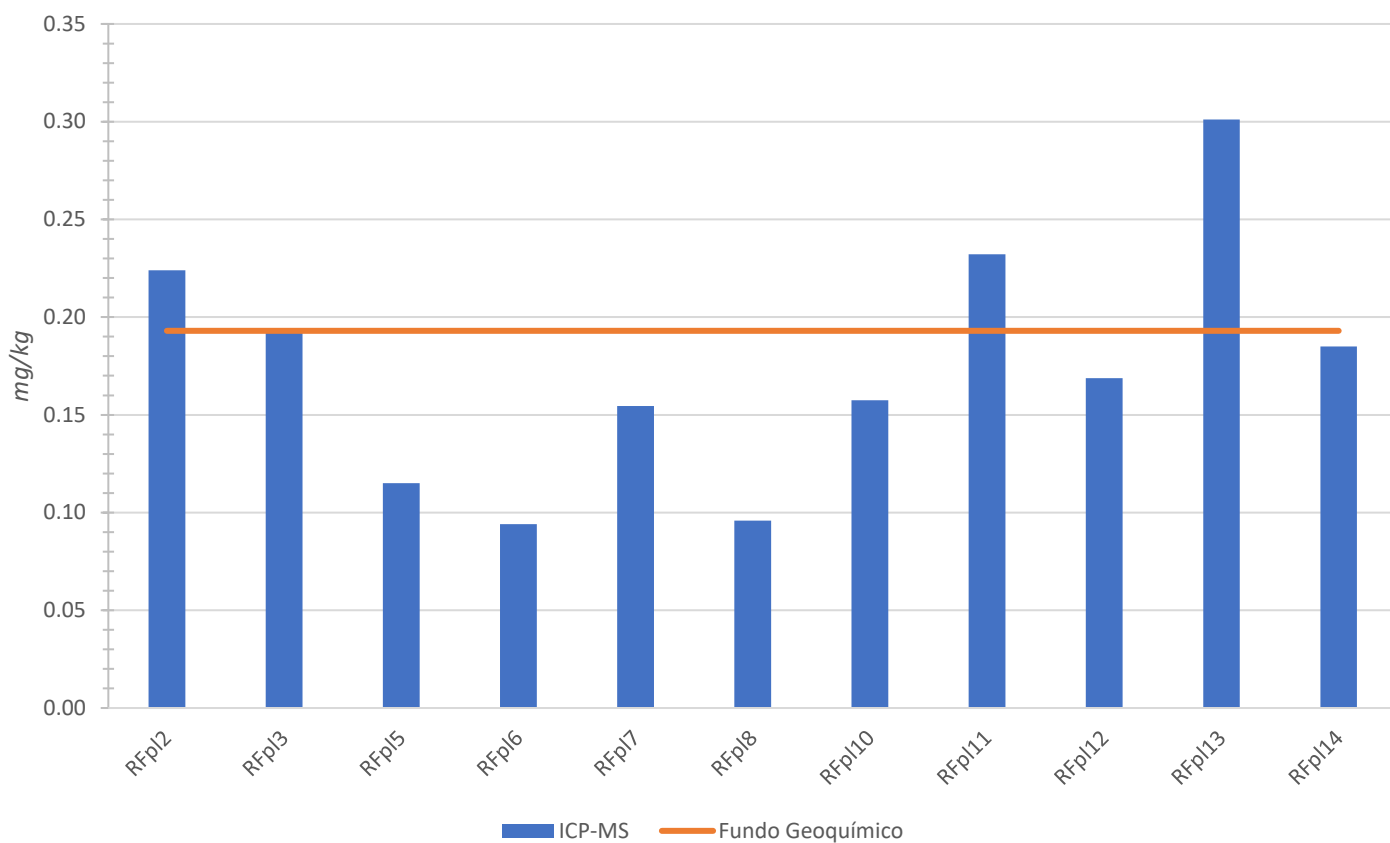
## Chumbo



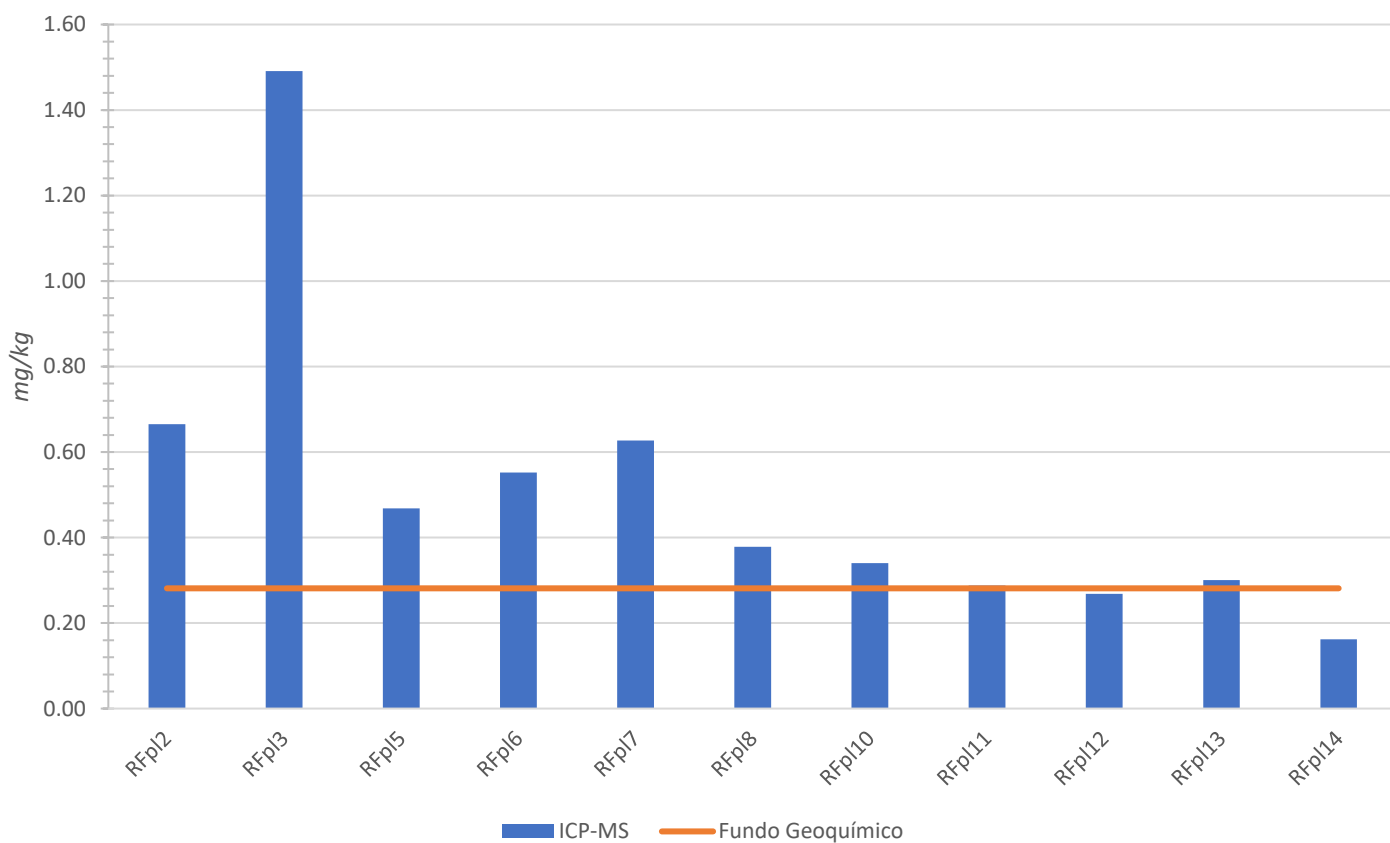
## Antimónio



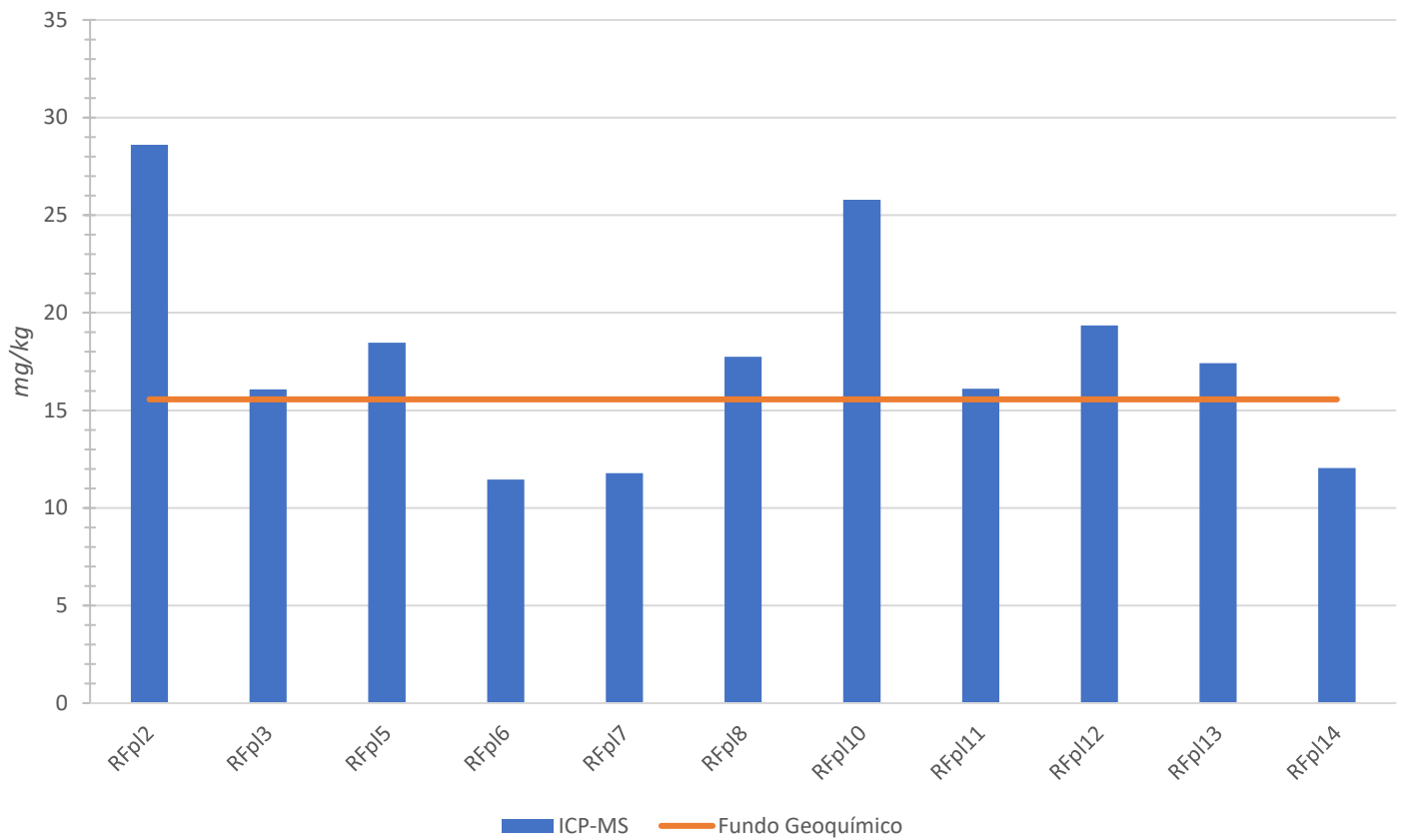
### Estanho



### Tungsténio



## Zinco







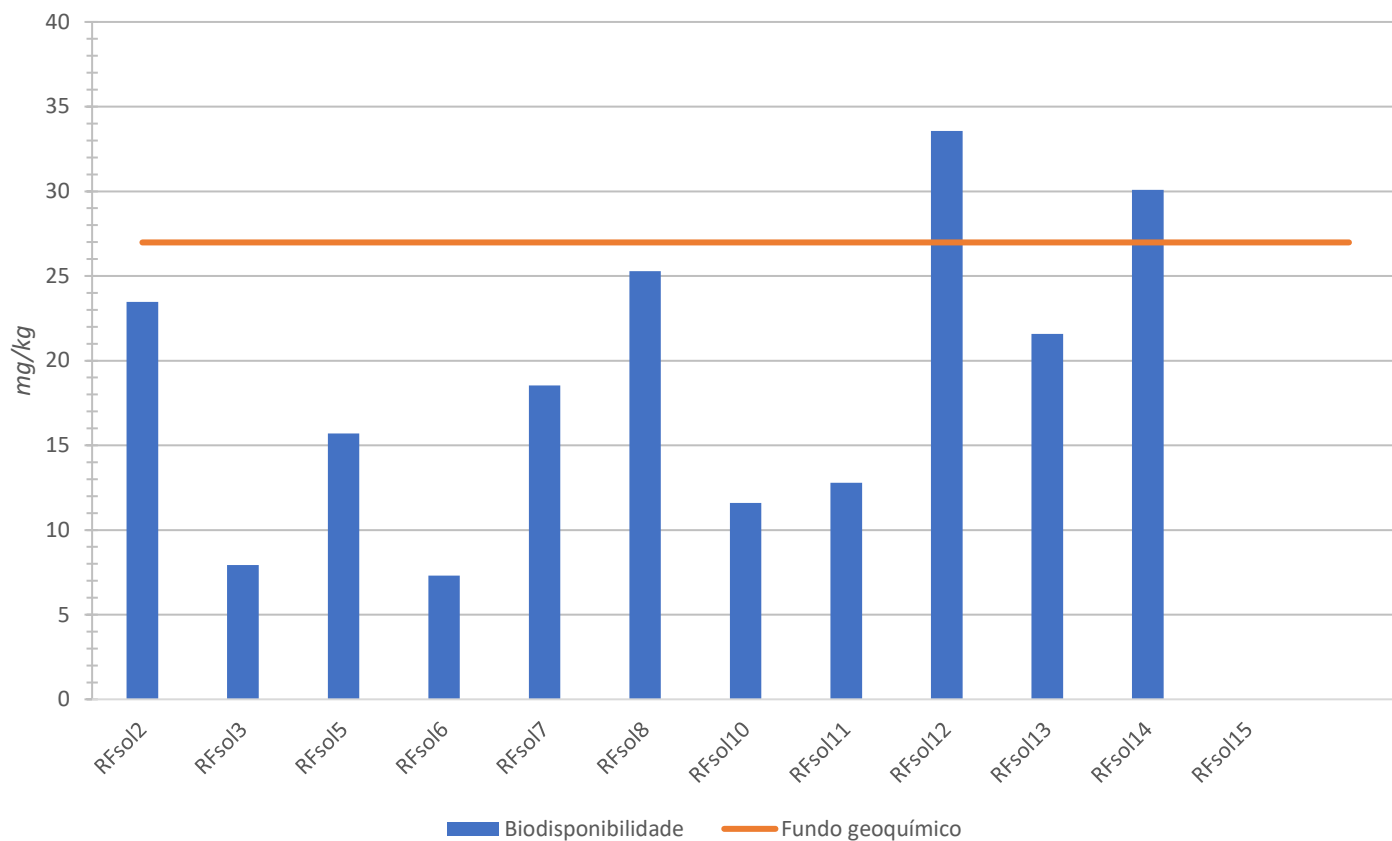
## Anexos V

---

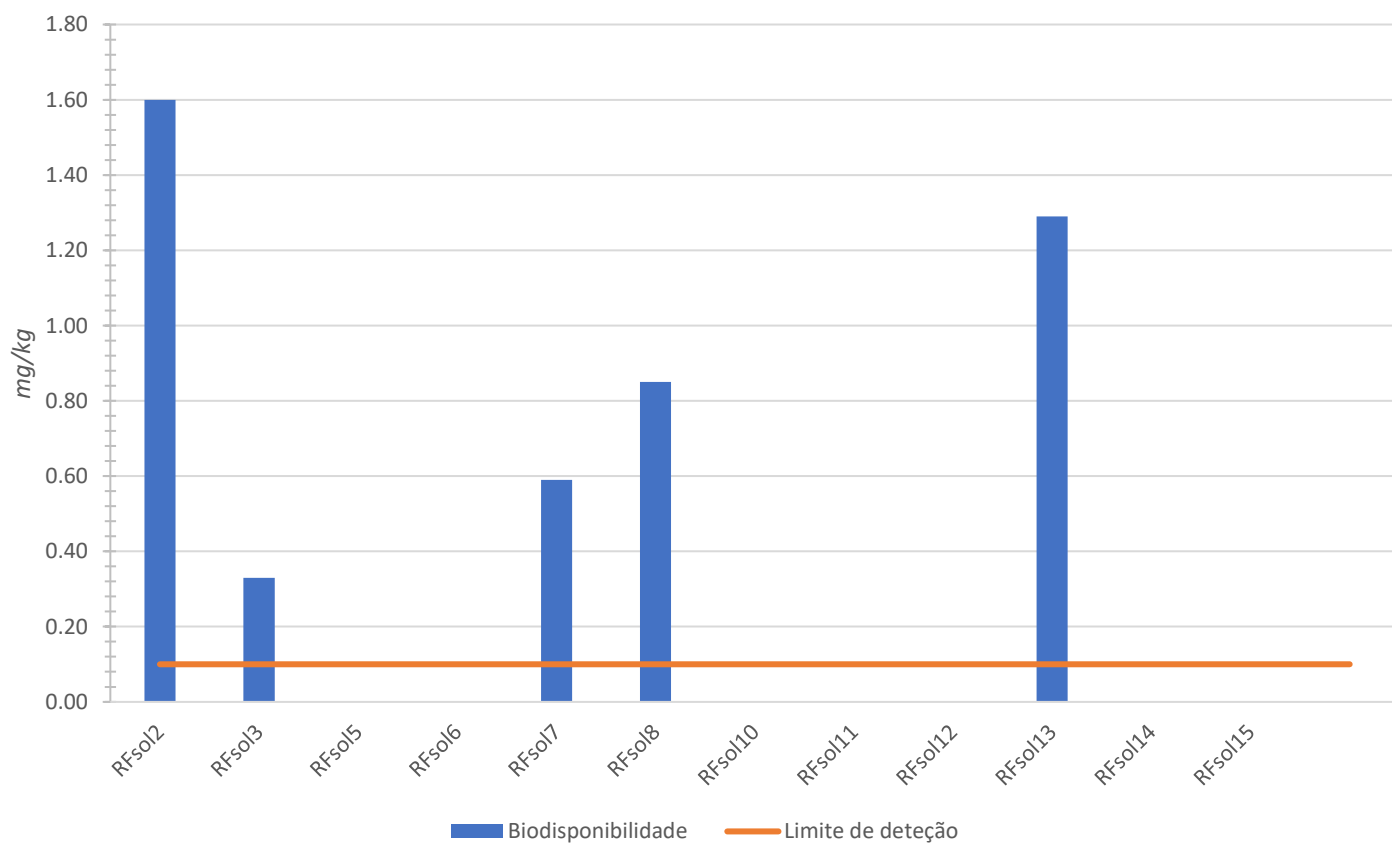
# Gráficos da análise de biodisponibilidade



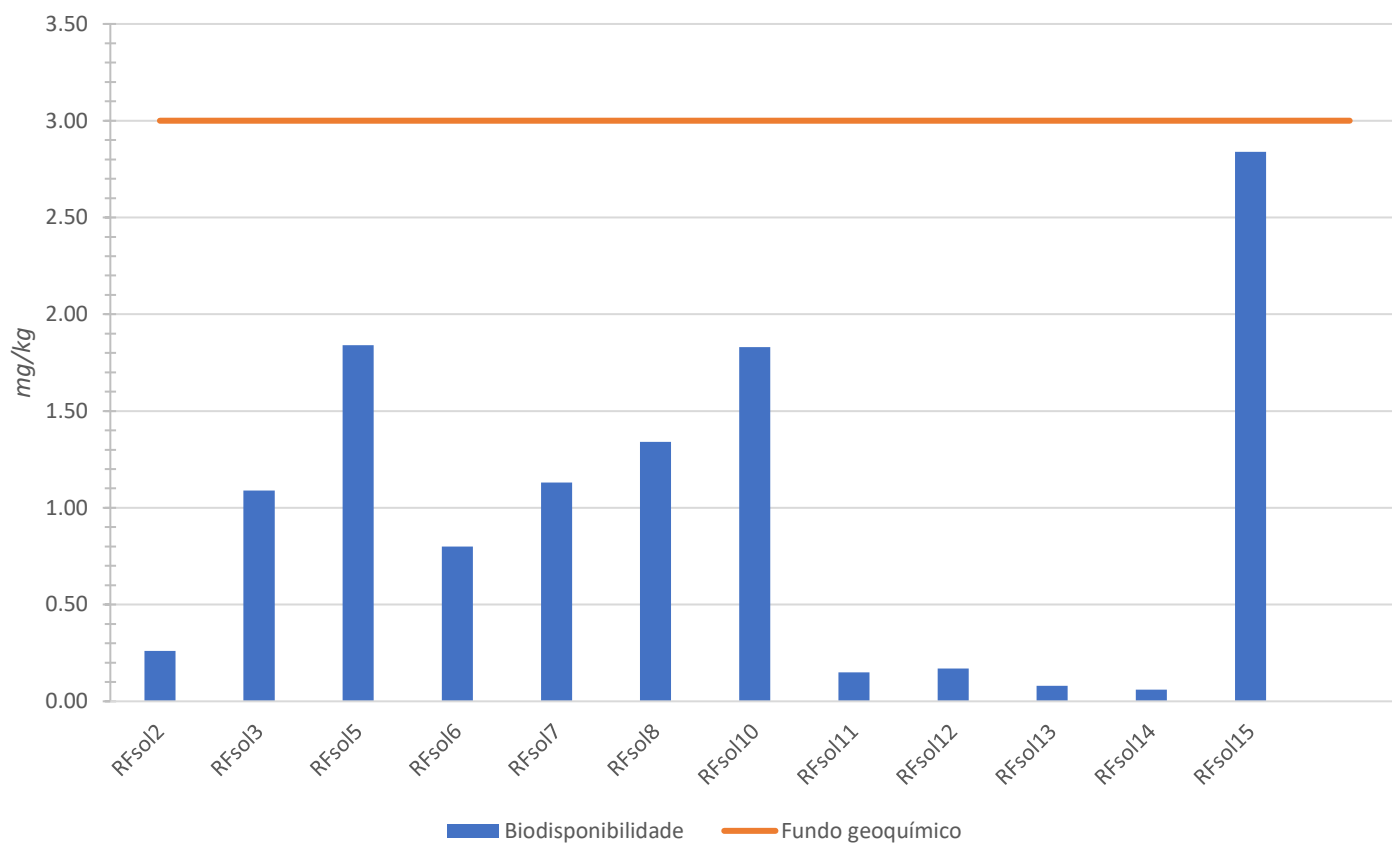
## Alumínio



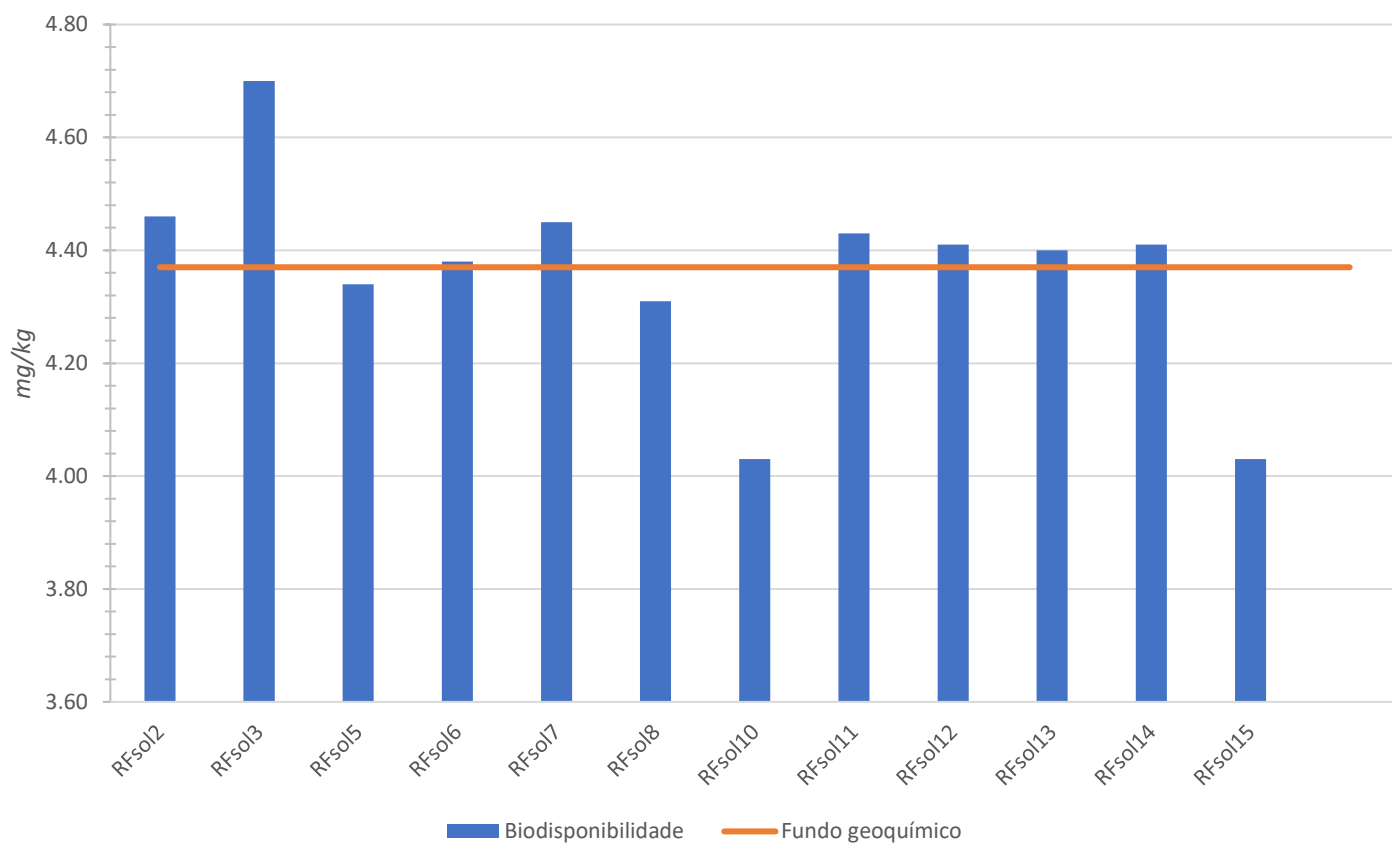
## Arsénio



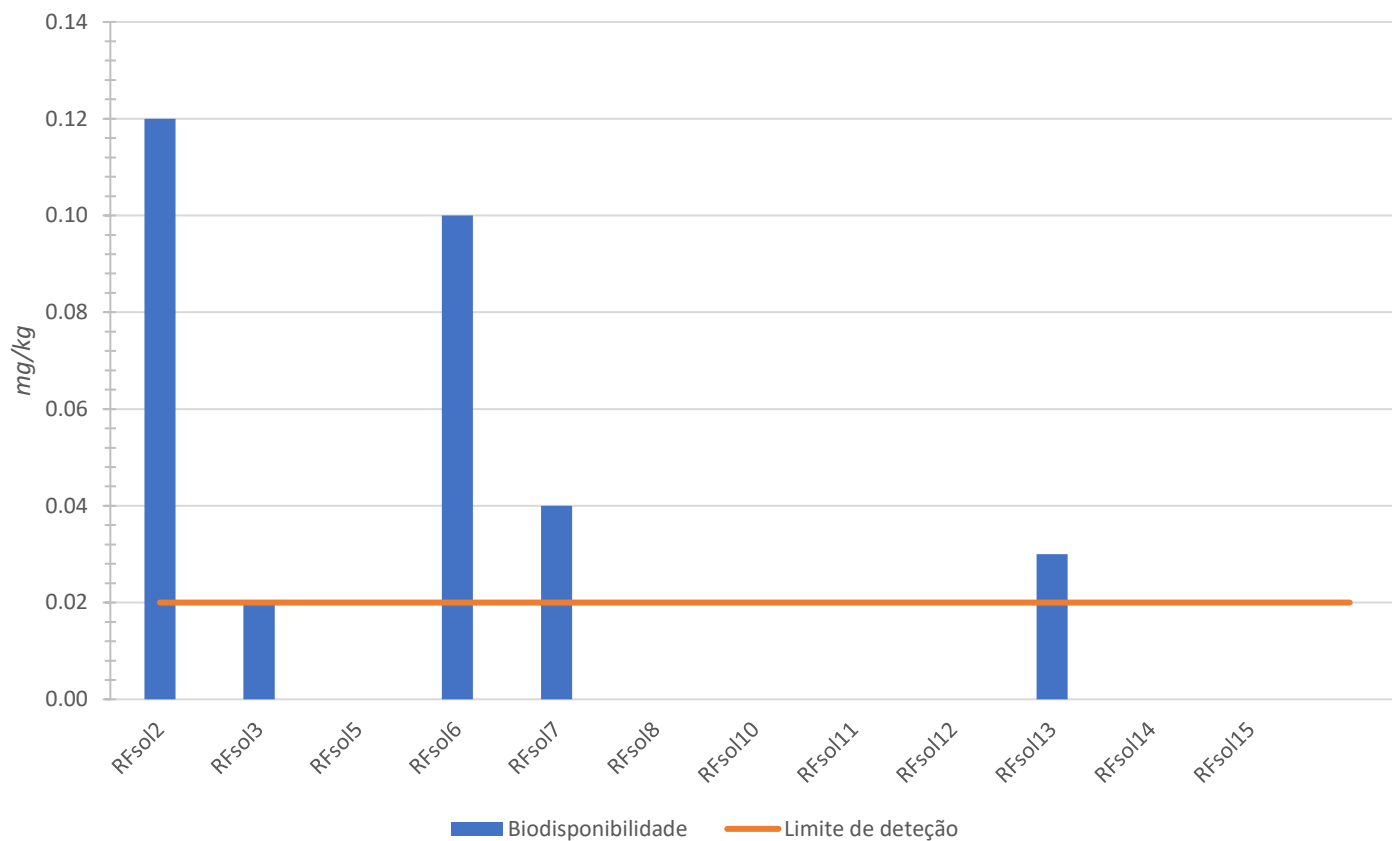
### Bário



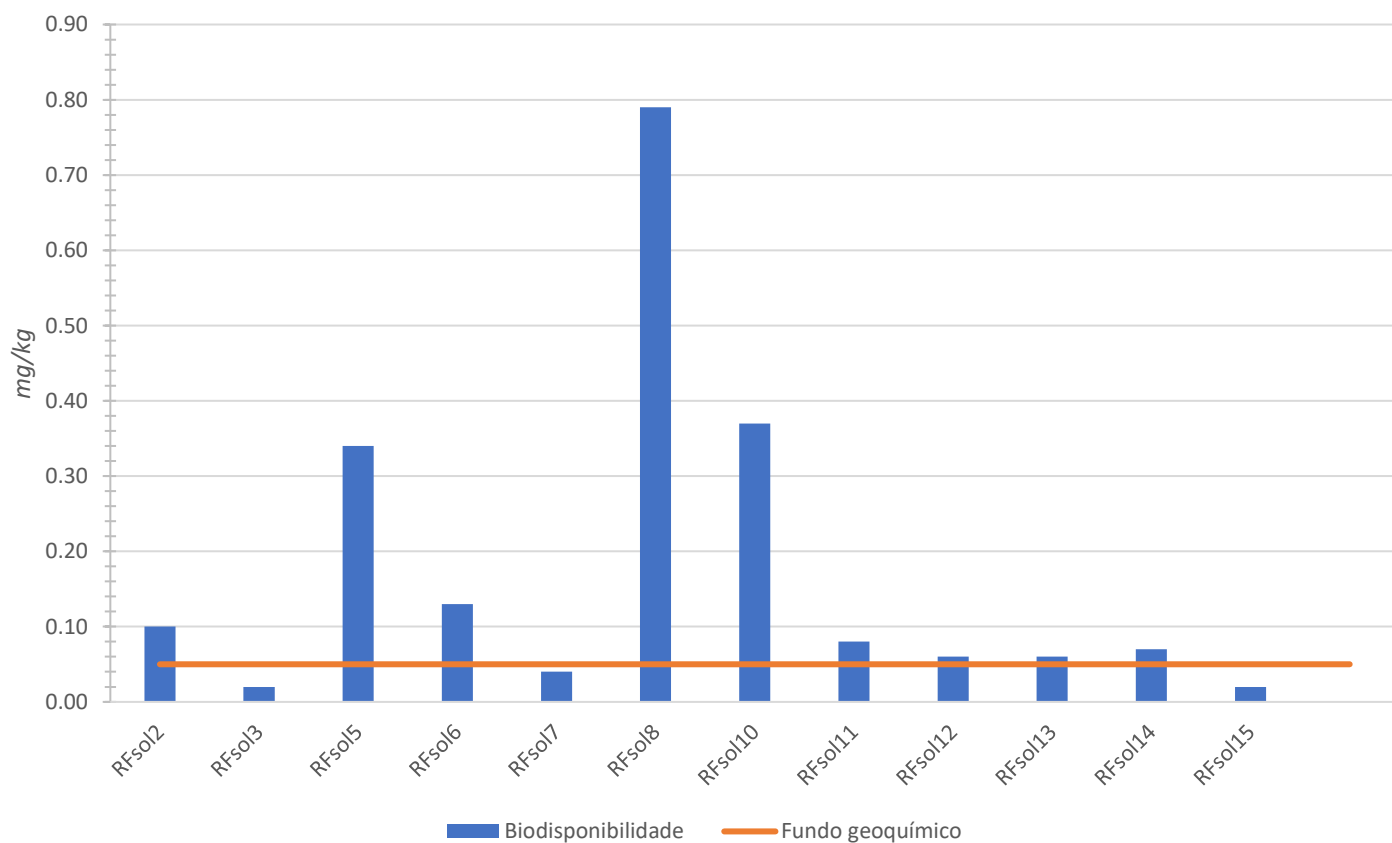
### Cálcio



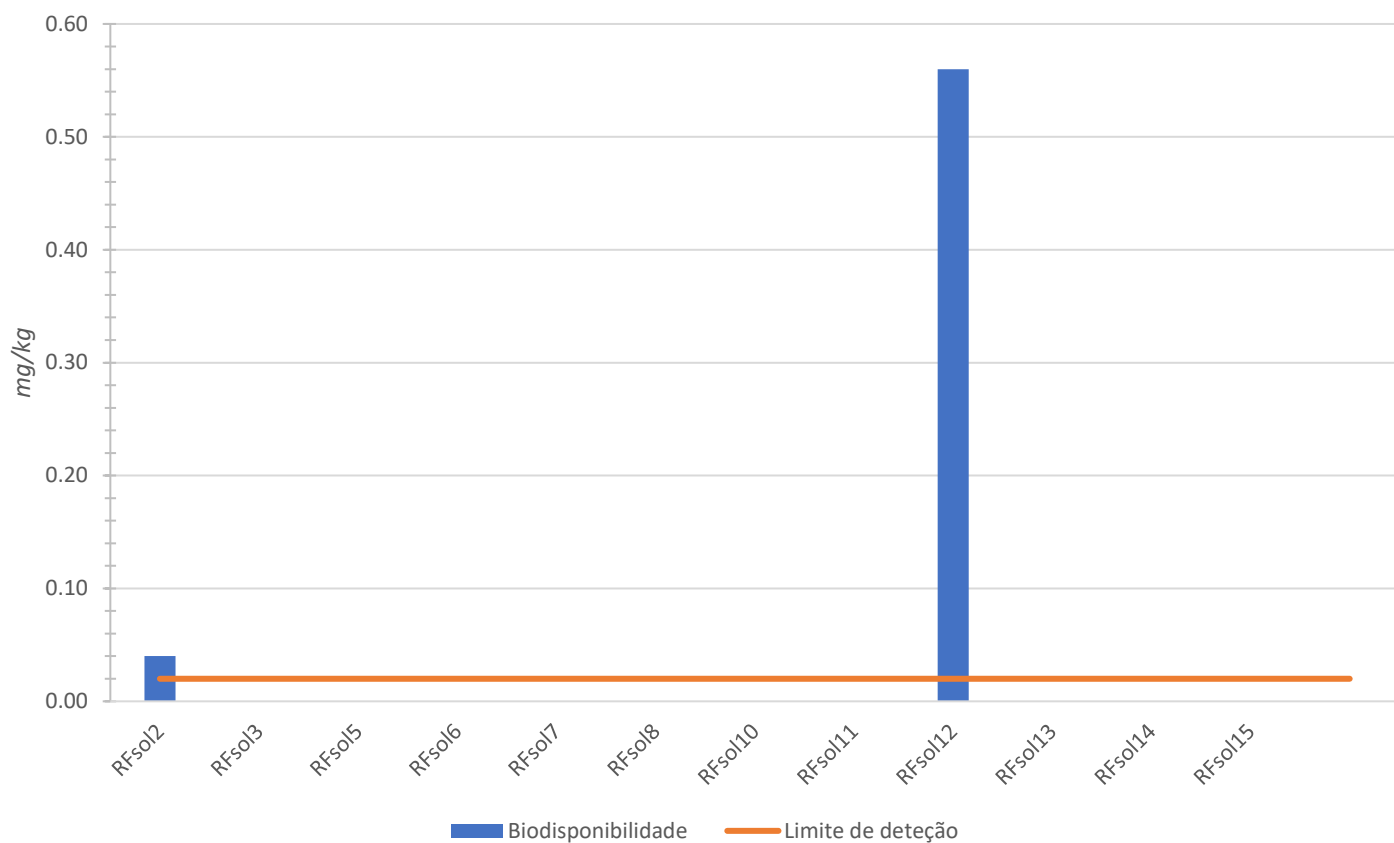
## Cádmio



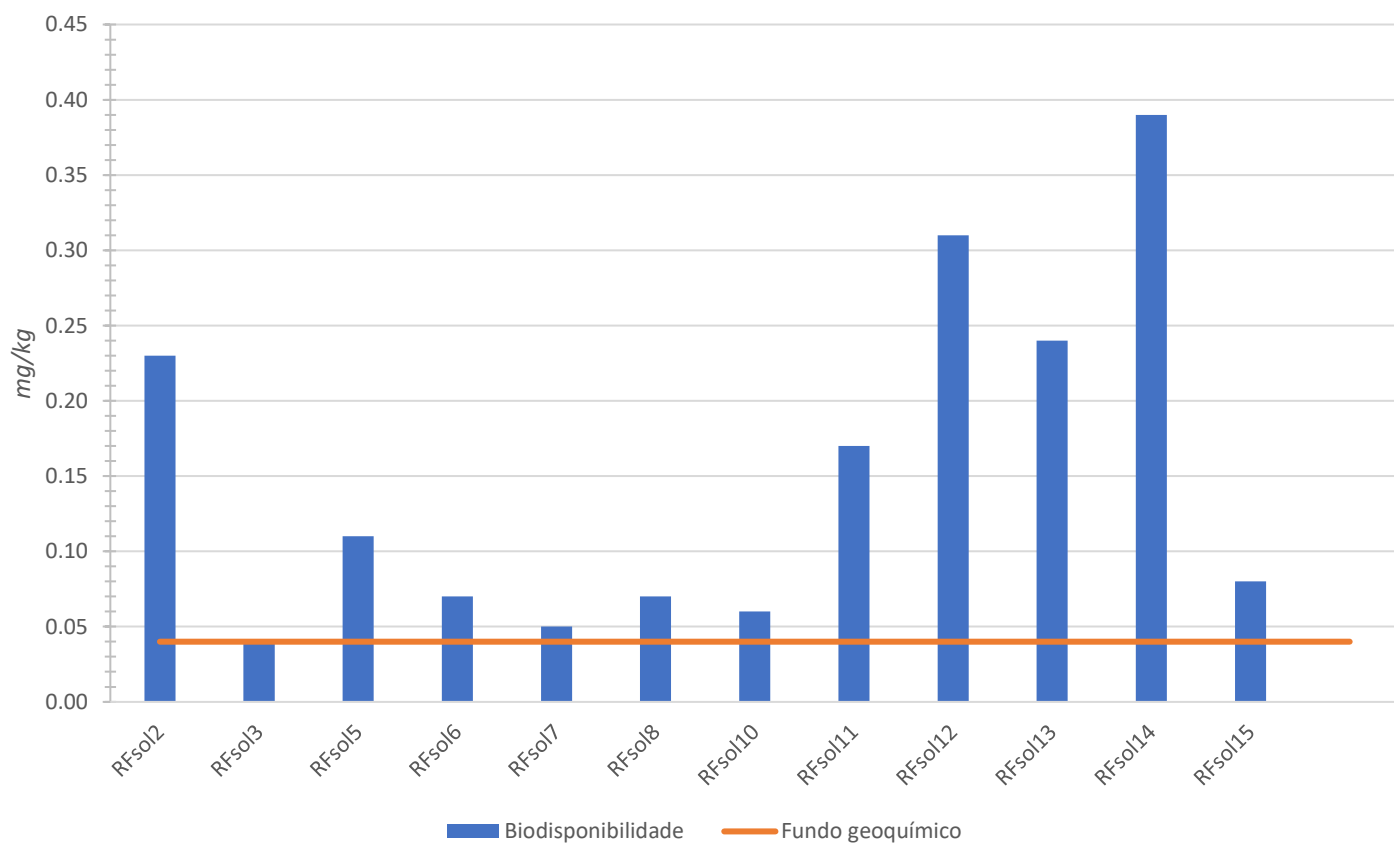
## Cobalto



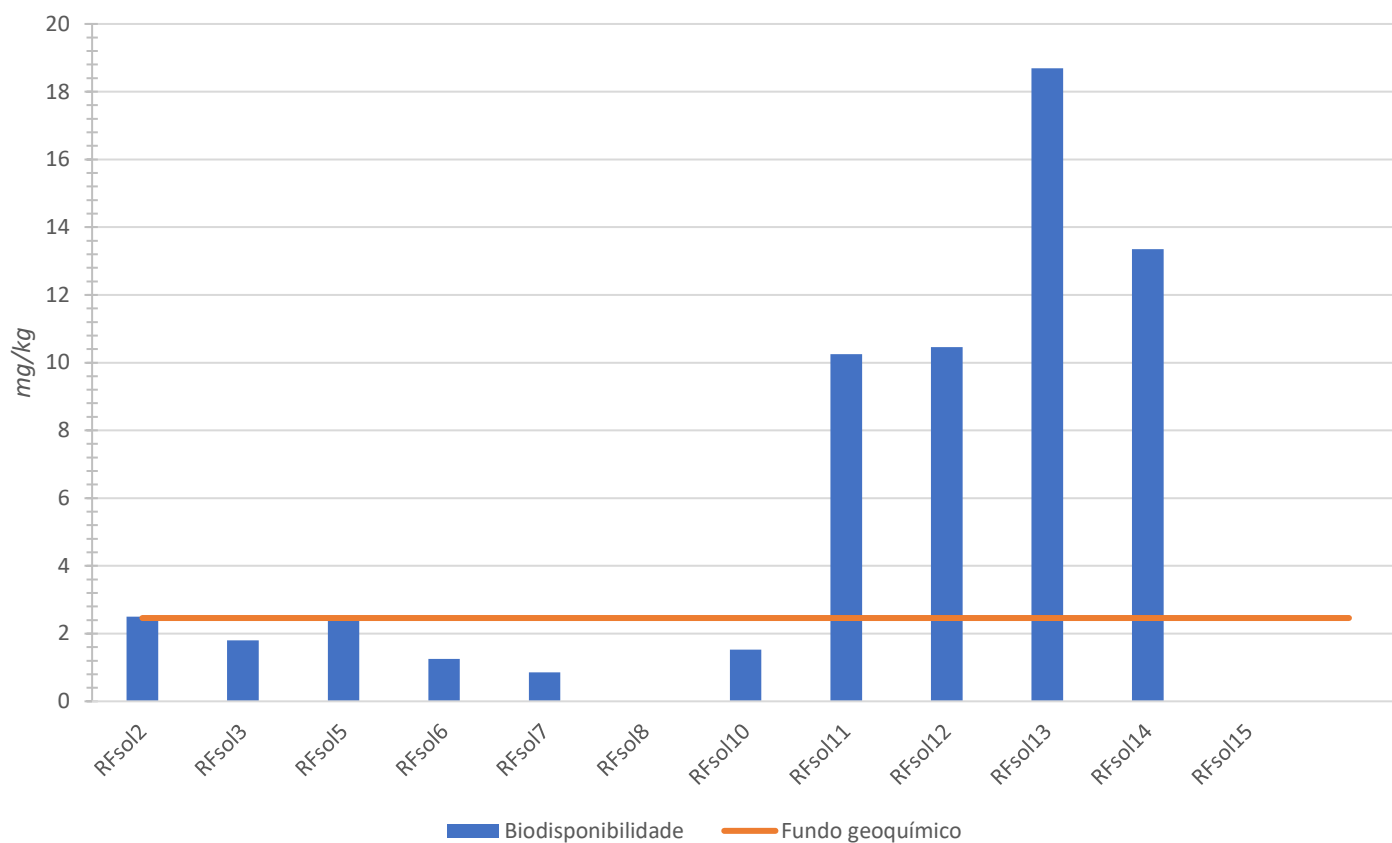
### Crómio



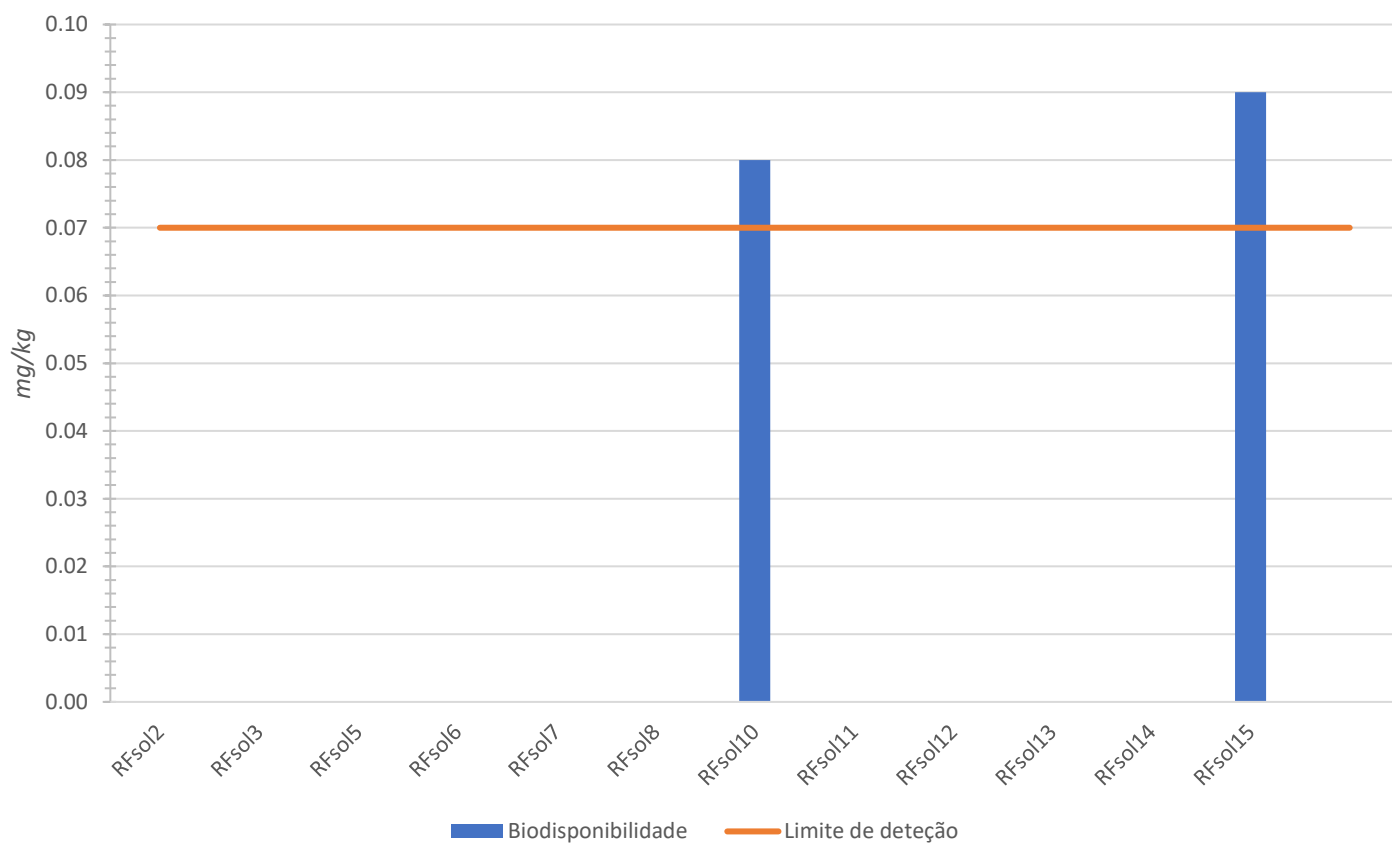
### Cobre



## Ferro

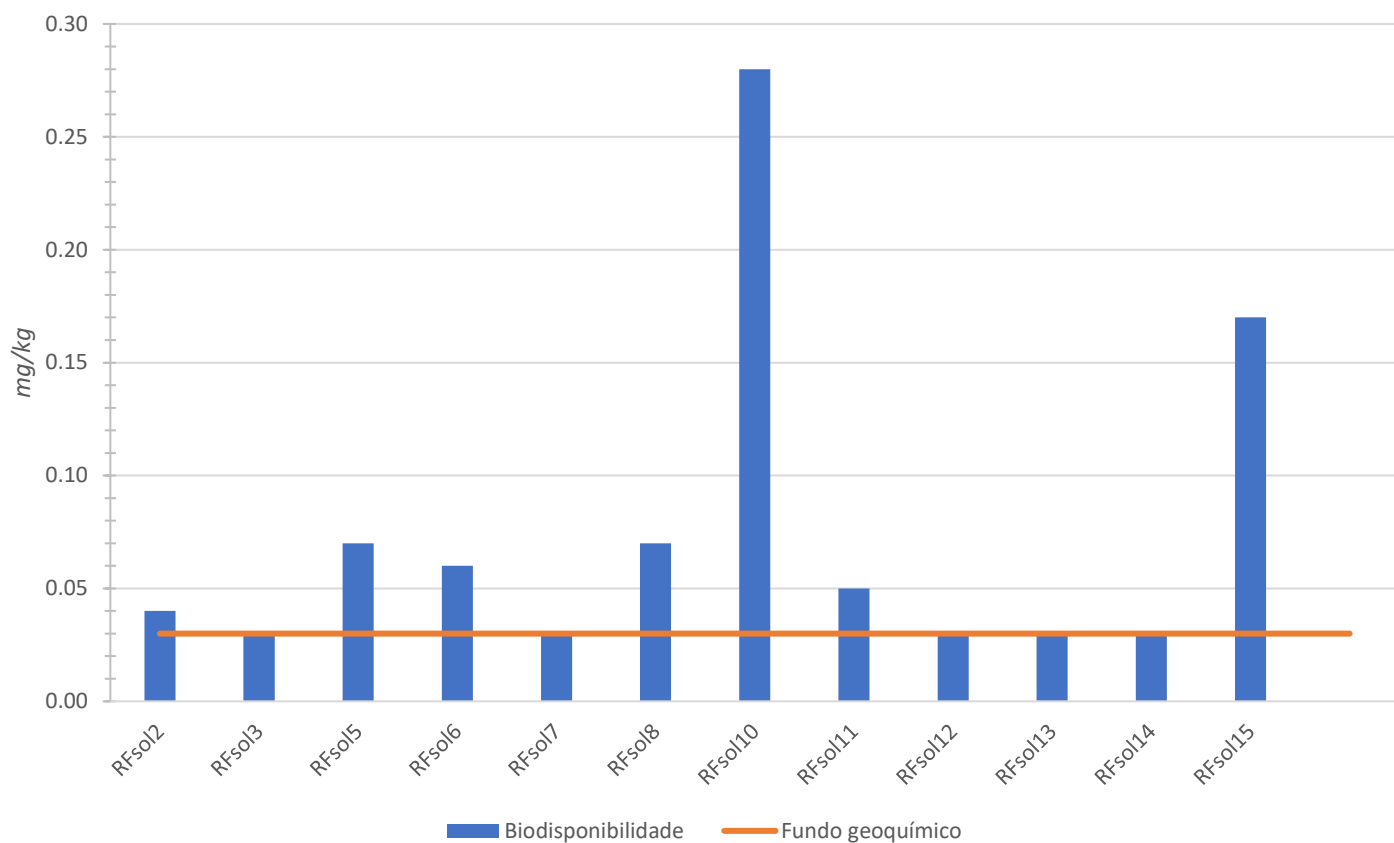


## Potássio

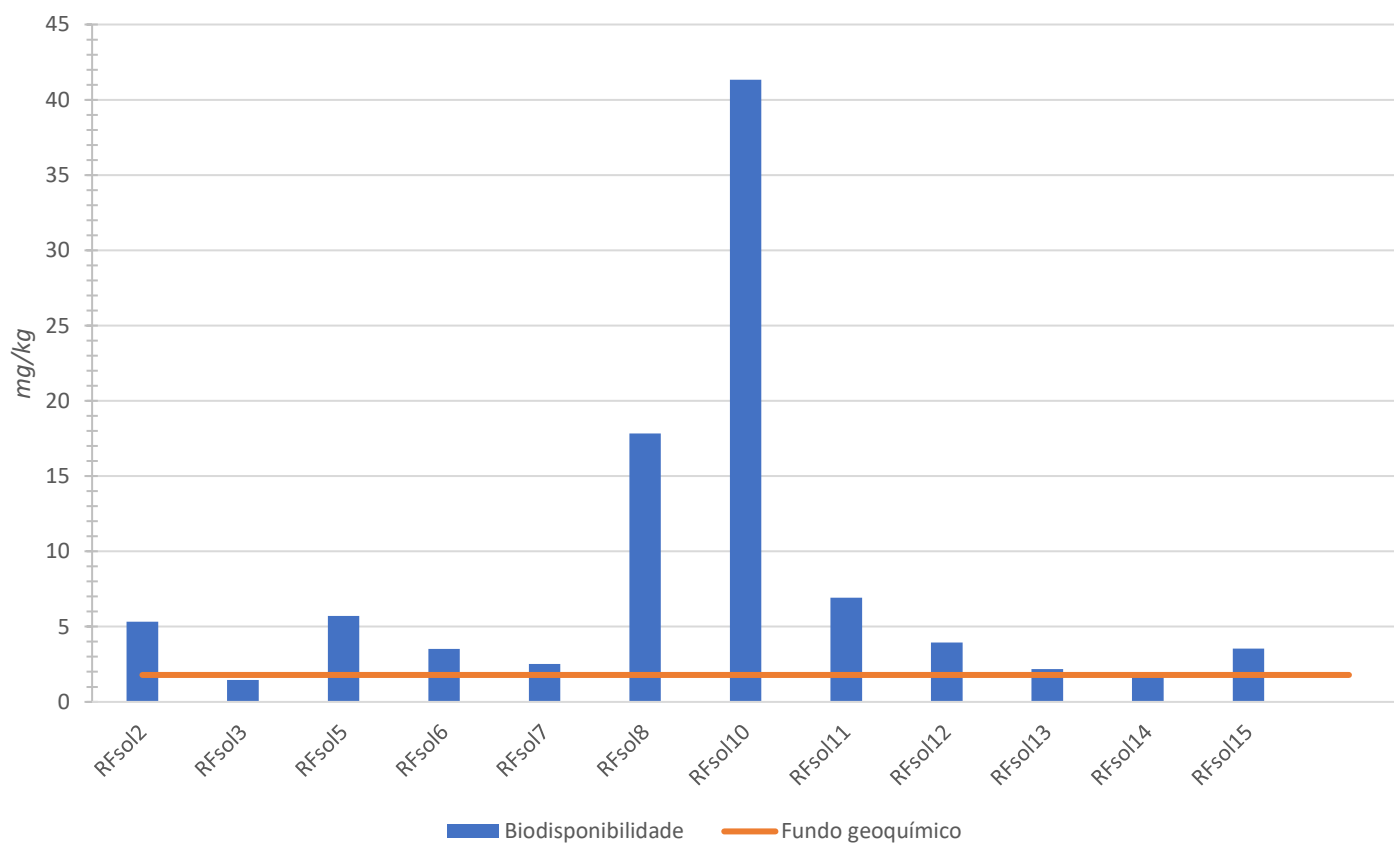




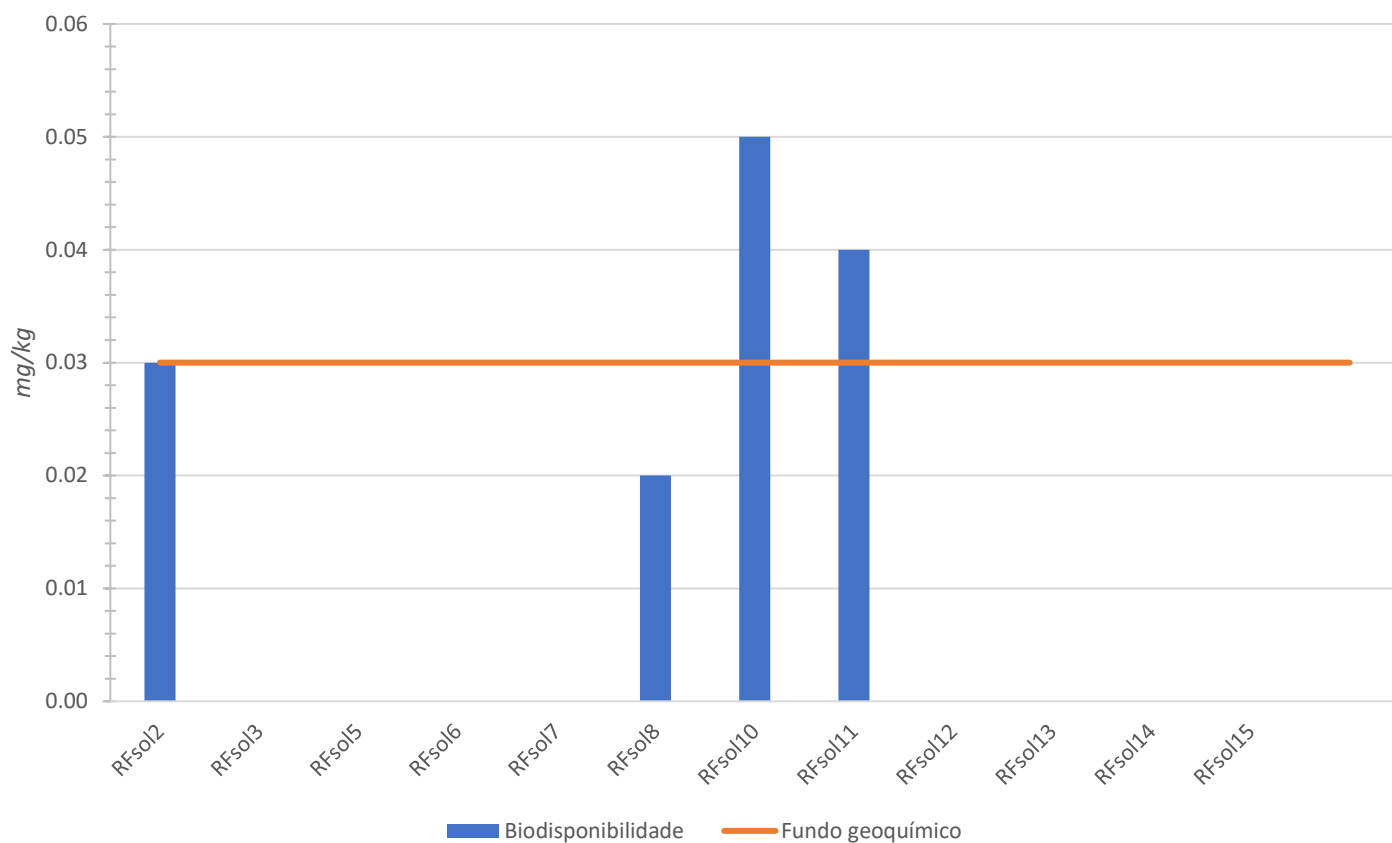
### Magnésio



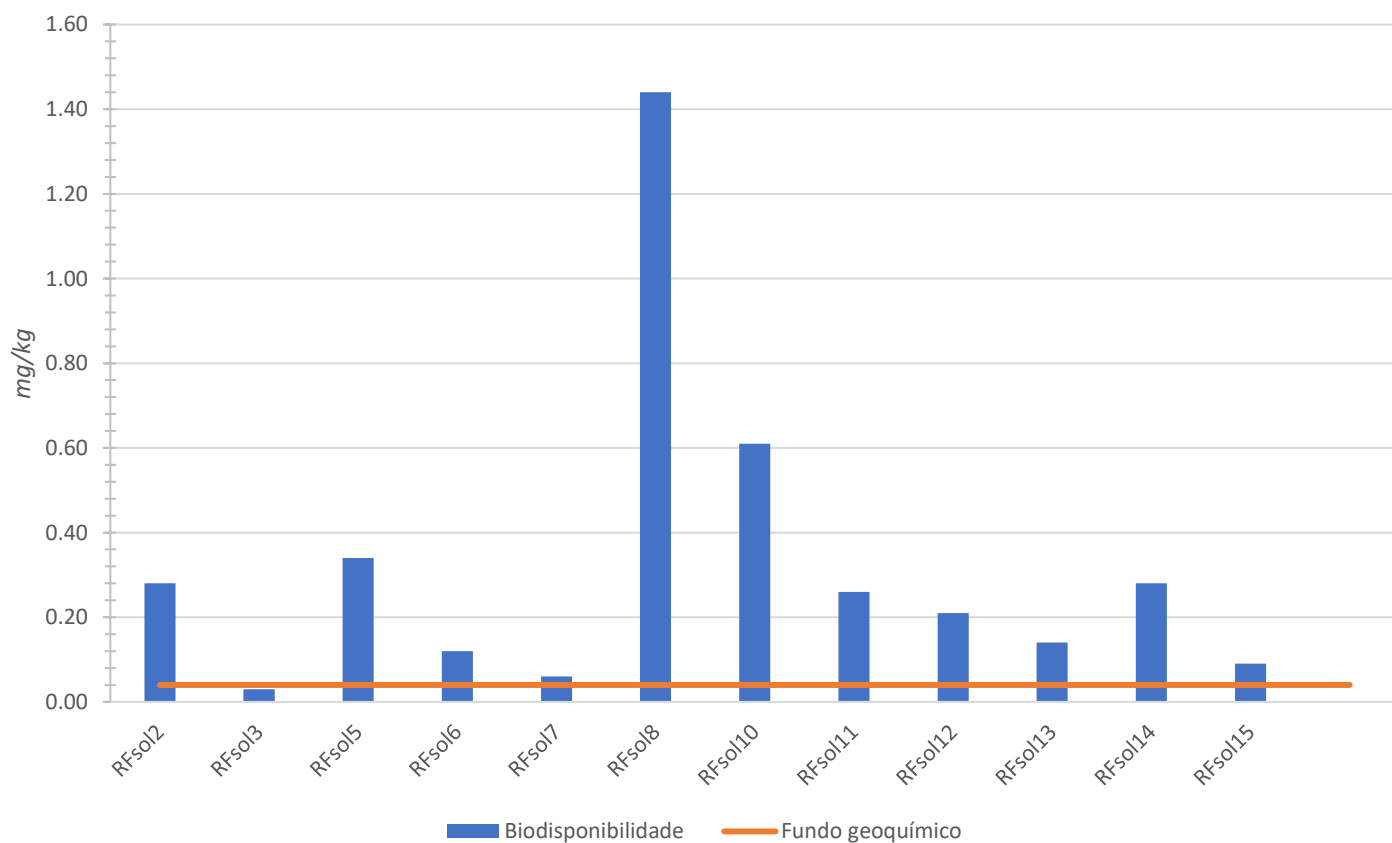
### Mangânês



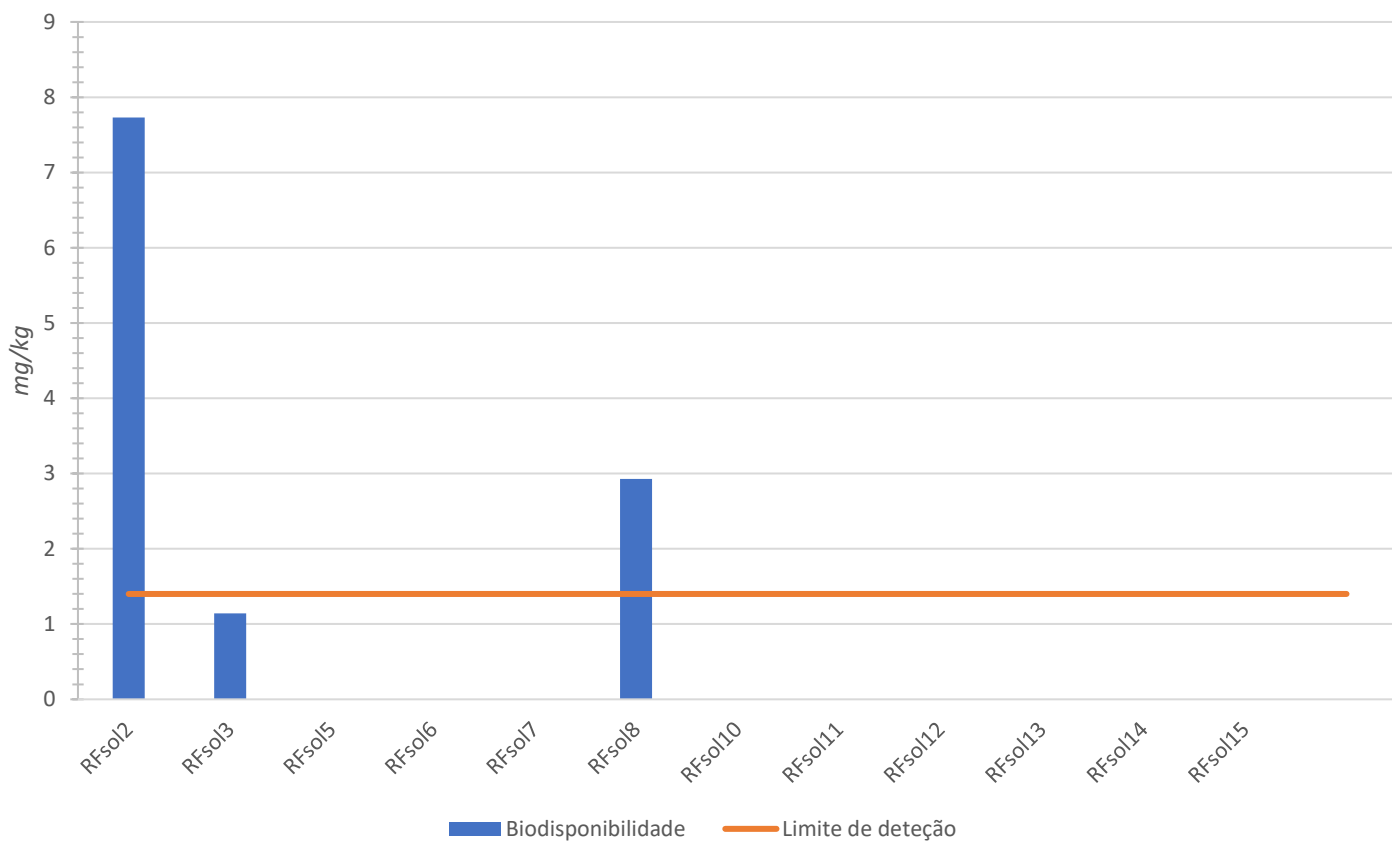
## Sódio



## Níquel



### Fósforo



### Zinco

